

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-282163

(43) 公開日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl.⁸
G 0 3 F 7/039
C 0 8 F 220/18
C 0 8 K 5/00
C 0 8 L 25/18
31/02

識別記号
6 0 1

F I
G 0 3 F 7/039
C 0 8 F 220/18
C 0 8 K 5/00
C 0 8 L 25/18
31/02

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-79458
(22) 出願日 平成10年(1998) 3 月26日

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 青合 利明
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内
(72) 発明者 水谷 一良
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内
(72) 発明者 丹 史郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内
(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 露光後経時によるパターン形状変化、感度変化等がなくなり、それにより感度、解像度、パターンプロファイルが向上したポジ型感光性組成物を提供すること。

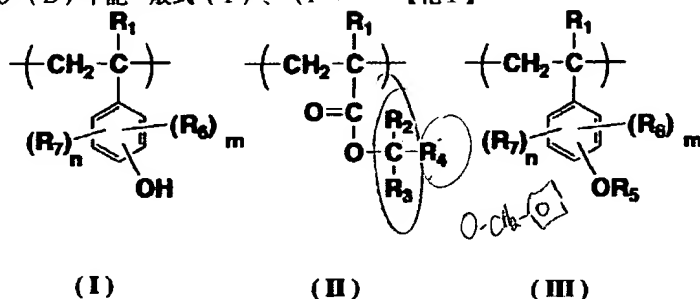
【解決手段】 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物及び特定の構造の繰り返し構造単位を有する樹脂を含有するポジ型感光性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び (B) 下記一般式 (I)、(I *

*I)、及び (III) で表される繰り返し構造単位を有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化1】



一般式 (I) ~ (III) 中、 $R_1 \sim R_7$ は以下のとおりである。 R_1 は、水素原子又はメチル基を表す。 R_2 及び R_3 は、同一又は異なって、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表す。但し、 R_2 、 R_3 のうち少なくとも1つは水素原子以外の基である。 R_4 は、置換基を有していてもよい、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 R_5 は、 $-C(R_8)(R_9)(R_{10})$ 又は $-C(R_{11})(R_{12})(OR_{13})$ で示される基を表す。ここで、 $R_8 \sim R_{12}$ は、同一又は異なって、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基を表し、 R_{13} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。但し、 $R_8 \sim R_{10}$ のうち少なくとも2つは水素原子以外の基である。 R_6 及び R_7 は、同一又は異なって、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はアシロキシ基を表す。また、上記 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、及び $R_{11} \sim R_{13}$ のそれぞれのうちの2つが結合して環を形成してもよい。 m 及び n は、同一又は異なって、0~3の整数を示す。

【請求項2】 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項3】 水に不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、平版印刷板やIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポジ型フォトレジスト組成物として、米※50

※国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

20 【0003】 このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタール又はO、N-アセタール化合物との組合せ（特開昭48-89003号）、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ（特開昭51-120714号）、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ（特開昭53-133429号）、エノールエーテル化合物との組合せ（特開昭55-12995号）、N-アシルイミノ炭酸化合物との組合せ（特開昭55-126236号）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ（特開昭56-17345号）、第3級アルキルエステル化合物との組合せ（特開昭60-3625号）、シリルエステル化合物との組合せ（特開昭60-10247号）、及びシリルエーテル化合物との組合せ（特開昭60-37549号、特開昭60-121446号）等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0004】 同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、Polym. Eng. Sci., 23巻、1012頁（1983）；ACS. Sym. 242巻、11頁（1984）；Semiconductor World 1987年、11月号、91頁；Macromolecules, 21巻、1475頁（1988）；SPIE, 920巻、42頁（1988）等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素（例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル）のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、且つ、ナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系と比べて、Deep-UV

領域での吸収が小さいことから、前記の光源短波長化に有効な系となり得る。

【0005】上記ポジ型化学増幅レジストは、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によって酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系に大別できる。これら2成分系あるいは3成分系のポジ型化学増幅レジストにおいては、露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処理により分解後現像してレジストパターンを得るものである。ここで、露光から熱処理（PEB処理）までの放置時間（PED）が長くなるに従い、この発生した酸が拡散したり、また雰囲気中の塩基性不純物によりレジスト表面部の酸が失活してしまい、感度、更に現像後のレジストパターンのプロファイル（T-トップ形状）や線幅等が変化してしまうという問題があった。特に、酸分解性基が t -BOC基、 t -ブチルエステル基等の酸分解活性化エネルギーが比較的大きい基の場合、感度低下、T-トップの形成が大きな問題となる。これ

に対しアセタール基、テトラヒドロピランエーテル基、シリルエーテル基等の酸分解活性化エネルギーが小さい基では、これらの問題は緩和される一方、パターンの線幅が細くなるという問題が生じる。

【0006】一方、これらの問題に対し、 t -BOC基等の酸分解の活性化エネルギーの大きい基とアセタール基等の酸分解の活性化エネルギーの小さい基を組み合わせる技術が報告されている。例えば特開平8-15864号、同8-262721号、同9-6002号、同9-6003号、同9-179301号、同9-22117号、同9-127698号、同9-222732号、同9-222733号、同9-244246号に記載された t -BOC基を有する樹脂とアセタール基を有する樹脂を併用する系、更に特開平6-273934号、同8-123032号、同9-211864号、同9-211866号に記載された t -BOC基等の酸分解の活*

*性化エネルギーの大きい基とアセタール基等の酸分解の活性化エネルギーの小さい基を同一分子中に有する樹脂を使用する系が挙げられる。しかし、これらの系においても t -BOC等の基の低酸分解性の影響で、PEDでのプロファイル（T-トップ形状）、感度変化の改良が不十分であり、解像度等の性能の向上にも限界があった。

【0007】またPEDにおける感度低下、プロファイルの劣化（T-トップ）を低減する方法として、 t -ブチルアクリレートと p -ヒドロキシスチレン等との共重合体の使用が報告されている。例えば特開平5-113667、同6-266112、同6-289608、同7-209868、同9-292709、欧州特許813113に記載された内容を挙げるができる。但しこれらの系においても t -ブチルエステル基の低酸分解性の影響でプロファイル（T-トップ形状）、感度変化の改良が不十分であり、解像度等の性能の向上にも限界があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、露光後経時によるパターン形状変化、感度変化等がなくなり、それにより感度、解像度、パターンプロファイルが向上したポジ型感光性組成物を提供することである。

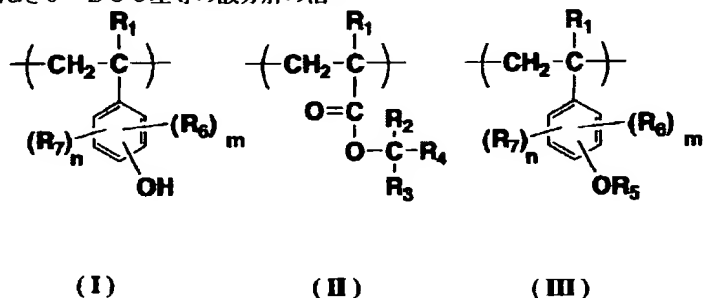
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が、ポジ型化学増幅系において、下記の特定の成分を含む樹脂を用いることで達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は、下記構成である。

(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び (B) 下記一般式 (I)、(II)、及び (III) で表される繰り返し構造単位を有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0010】

【化2】



【0011】一般式 (I) ~ (III) 中、 $R_1 \sim R_7$ は以下のとおりである。 R_1 は、水素原子又はメチル基を表す。 R_2 及び R_3 は、同一又は異なって、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表す。但し、 R_2 、 R_3 のうち少なくとも1つは水素原子※50

※以外の基である。 R_4 は、置換基を有していてもよい、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 R_5 は、 $-C(R_8)(R_9)(R_{10})$ 又は $-C(R_{11})(R_{12})(OR_{13})$ で示される基を表す。ここで、 $R_8 \sim R_{12}$ は、同一又は異なっ

て、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基を表し、 R_{13} は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。但し、 $R_8 \sim R_{10}$ のうち少なくとも2つは水素原子以外の基である。 R_6 及び R_7 は、同一又は異なって、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はアシロキシ基を表す。また、上記 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、及び $R_{11} \sim R_{13}$ のそれぞれのうちの2つが結合して環を形成してもよい。 m 及び n は、同一又は異なって、0～3の整数を示す。

【0012】(2) 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸的作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする前記(1)に記載のポジ型感光性組成物。

(3) 水に不溶でアルカリ水溶液中に可溶な樹脂を含有することを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のポジ型感光性組成物。

【0013】上記のように、化学増幅型レジストにおいて、一般式(I)、(II)で表される繰り返し単位と、一般式(III)で表されるアセタール基又は第3級エーテル基を有する繰り返し構造単位を含有する樹脂を使用することで、 α -ブチルエステル基で見られた低酸分解性が適度に向上し、露光後経時によるパターン形状変化(Top形状)、感度変化がなくなり、それにより感度、解像度、パターンプロファイルが大きく向上した。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポジ型感光性組成物に用いる成分について詳細に説明する。まず上記一般式(I)、(II)、及び(III)で表される繰り返し単位を有する樹脂(B)について説明する。

【0015】上記式中 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 のアリール基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の炭素数6～14個のものが挙げられる。 R_4 のシクロアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素数3～10個のものが挙げられる。アルケニル基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数2～6個

のものが挙げられる。アルキニル基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、アセチル基、プロパルギル基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。アラルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、ベンジル基、ナフチルメチル基、1-フェネチル基等の炭素数7～12個のものが挙げられる。

【0016】 R_6 、 R_7 のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が好ましい。アラルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等の炭素数7～12個のものが挙げられる。アルコキシ基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。アシル基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ベンゾイル基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。アシロキシ基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等の炭素数2～10個のものが挙げられる。

【0017】 $R_8 \sim R_{12}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、及び R_{13} のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基は、前記した $R_2 \sim R_7$ で示したものと同様のものが好ましい。 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、及び $R_{11} \sim R_{13}$ のそれぞれのうちの2つが結合して形成される環としては、ヘテロ原子(酸素原子、硫黄原子、窒素原子等)を含んでいてもよい3～8員環が挙げられ、好ましくはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルの他、5～7員環の環状エーテル、ラクトン、ラクタム等が挙げられる。これらの環は置換基を有していてもよい。

【0018】また、上記置換基の更なる置換基としては、好ましくはヒドロキシ基；ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)；ニトロ基；シアノ基；アミド基；スルホンアミド基；上記 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～8個のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基；アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基；カルボキシ基等が挙げられる。

【0019】一般式(I)、(II)、及び(III)で表される繰り返し構造単位を含有する樹脂は、上記一般式(I)と(II)で表される繰り返し構造単位を含有する樹脂中のヒドロキシ基の一部を、一般式(III)の R_5 で示される基になるように、修飾、変換する方法；一般式(I)で示される構造単位を与える重合性モノマーと、一般式(II)で示される構造単位を与える重合性モノ

ノマーと、一般式(II)で示される構造単位に由来する重合性モノマーとを共重合する方法；一般式(II)及び一般式(III)で示される構造単位を与える重合性モノマーを共重合した後、OR₅基の一部を加水分解して一般式(1)の構造に変換する方法により合成できる。

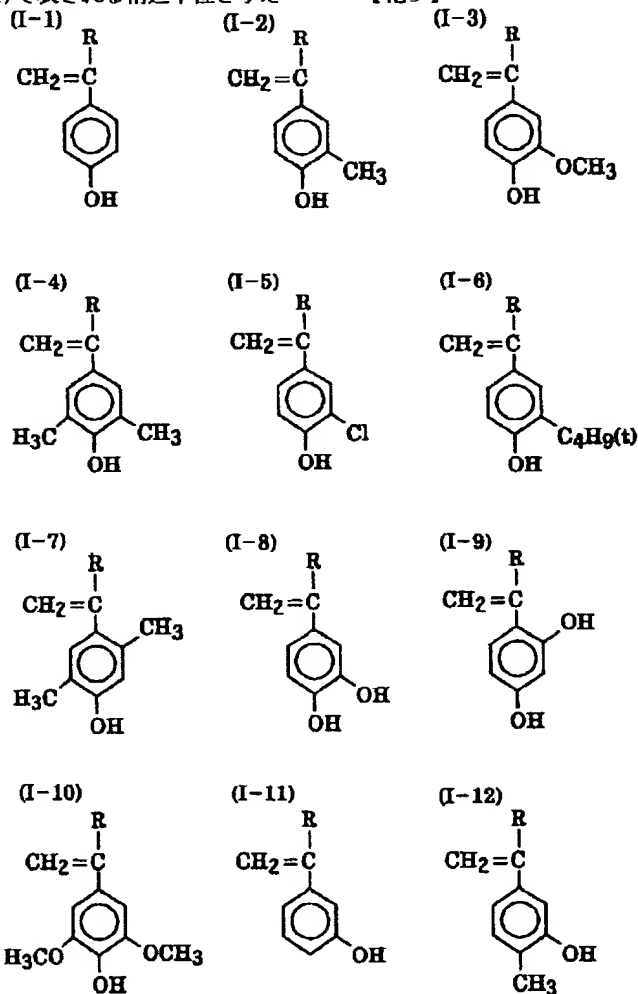
【0020】具体的には、上記一般式(1)と一般式(II)で示される構造単位を与える重合性モノマーを適当な溶媒及び触媒を用い、例えば、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-211258号、同5-249682号等に記載されたラジカル重合法で共重合又は他の重合性モノマーと共重合させた後、得られた樹脂中のOH基を例えば、特開昭60-52845号、特開平5-19482号、同4-219757号、同4-251259号、同5-249682号、同4-211258号、同5-181279号、同6-83059号、同6-194841号等に記載の方法により、R₅の基に修飾、変換する方法により合成される。また、一般式(II)及び(III)で表される構造単位を与え

*るモノマー及び必要に応じて他の重合性モノマーを上記ラジカル重合法等で、共重合させることにより合成される。また、一般式(II)及び/又は(III)で表される構造単位を与えるモノマー、及び必要に応じて他の重合性モノマーを上記ラジカル重合法、又は特開平4-350657号、同4-350658号、同6-41221号、同6-41222号、同6-65332号、同6-65333号等に記載されたリビングアニオン重合法で共重合させた後、OR₅基の一部を加水分解して一般式(1)の構造に変換する方法、更に引き続き含量調整のため、再度OR₅基に修飾、変換する方法により合成される。

【0021】このような一般式(1)で表される構造単位を与える重合性モノマーの具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0022】

【化3】



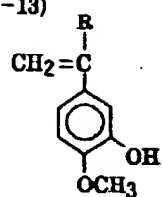
【0023】

※ ※【化4】

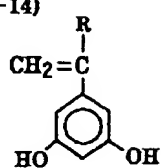
9

10

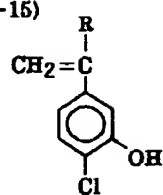
(I-13)



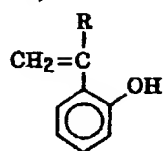
(I-14)



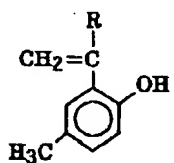
(I-15)



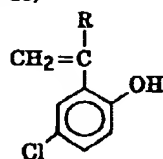
(I-16)



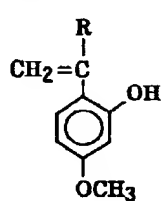
(I-17)



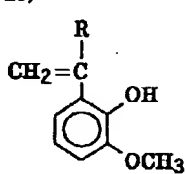
(I-18)



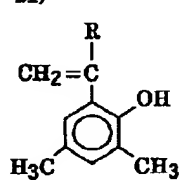
(I-19)



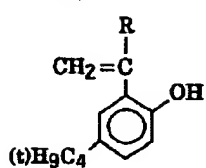
(I-20)



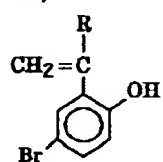
(I-21)



(I-22)



(I-23)



式中Rは水素原子又はメチル基を示す。

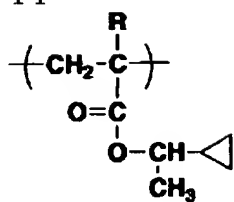
【0024】一般式(II)で示される構造単位的具体例として、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

*【0025】

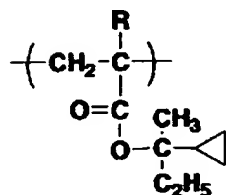
【化5】

*

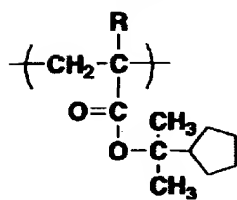
11



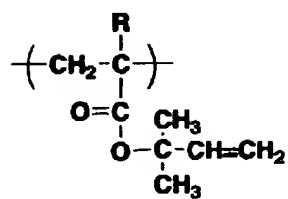
(a1)



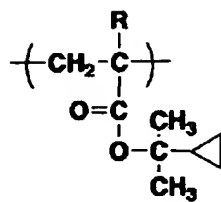
(a3)



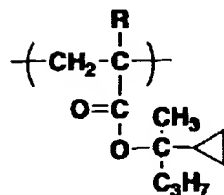
(a5)



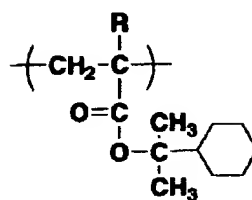
(a7)



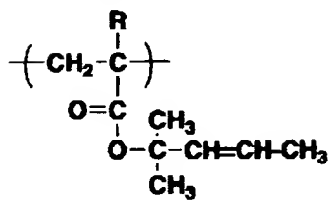
(a2)



(a4)



(a6)



(a8)

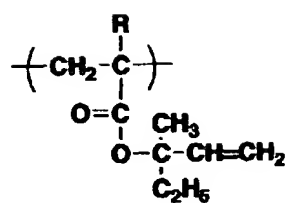
12

【0026】

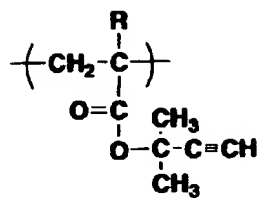
* * 【化6】

13

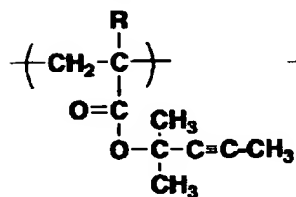
14



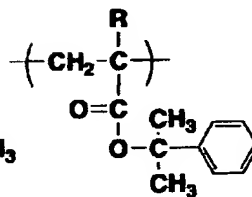
(a9)



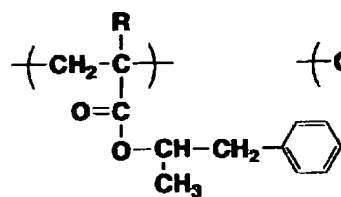
(a10)



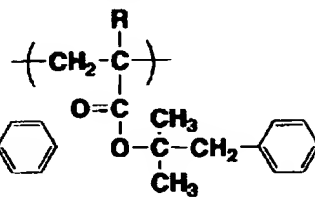
(a11)



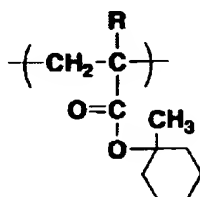
(a12)



(a13)



(a14)

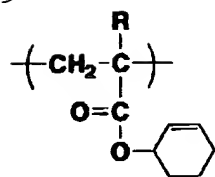


(a15)

【0027】

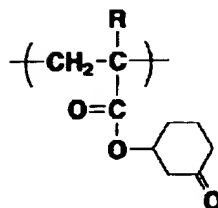
* * 【化7】

15

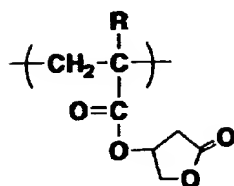


(a16)

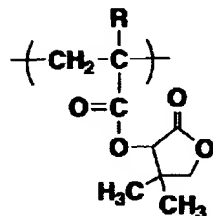
16



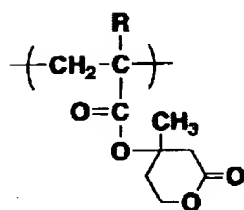
(a17)



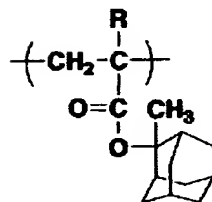
(a18)



(a19)



(a20)



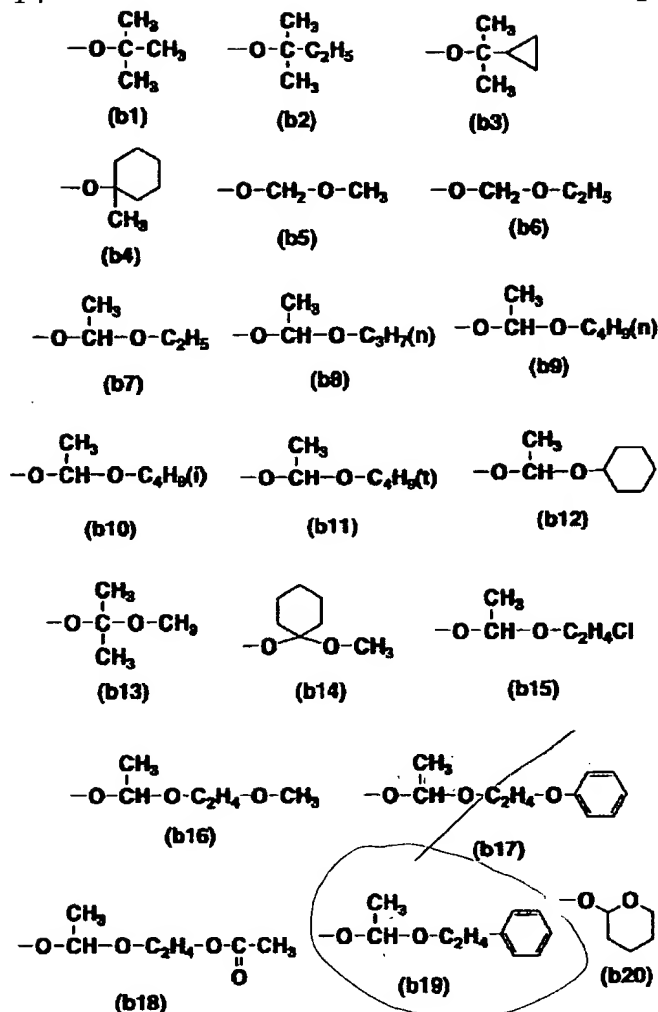
(a21)

【0028】上記具体例中のRは水素原子又はメチル基を表す。また、一般式(III)で示される構造単位を与える重合性モノマーの具体例としては、上記化合物例(I-1)～(I-23)のヒドロキシル基を以下の基(b*

*1)～(b20)で置換したものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】

【化8】



【0030】またこれらの重合性モノマーと共重合し得る他の重合性モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0031】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、トリメチロールアロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2*50

*-テトラヒドロピラニルアクリレート等）、アリアルアクリレート（例えばフェニルアクリレート等）、シリルアクリレート（例えば、n-ブチルジメチルシリルアクリレート等）；

【0032】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールアロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-テトラヒドロピラニルメタクリレート等）、アリアルメ

タクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート等）、シリルメタクリレート（例えば、トリメチルシリルメタクリレート、トープチルジメチルシリルメタクリレート等）；

【0033】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、トープチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基等がある。）、N-アリールアクリルアミド、（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基等がある。）、N、N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある。）、N、N-ジアリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基等がある。）、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等；

【0034】メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、トープチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある。）、N-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基等がある。）、N、N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基等がある。）、N、N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基等がある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミド等；

【0035】アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等；

【0036】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルプロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニル

エーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2, 4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテル等）；

【0037】ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニル等；

【0038】スチレン類、例えばスチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン等）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレン等）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオロ-3-トリフルオルメチルスチレン等）、4-アセトキシスチレン、4-カルボキシスチレン、α-メチルスチレン；

【0039】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネート等）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキル類（例えば、ジメチルマレレート、ジブチルマレレート等）；アクリル酸、メタクリル酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイノニトリル、フマロニトリル、無水マレイン酸、マレイミド、N-アルキルマレイミド、N-アリールマレイミド（アリール基としては、フェニル基、ヒドロキシフェニル基等がある）等がある。その他、重合可能である付加重合性不飽和化合物を用いることが

できる。これらの他の重合性モノマーの樹脂中の含有量としては、耐ドライエッチング性等、リソ性能を満足させる範囲で使用され、具体的には、全繰返し単位量に対して、好ましくは0～50モル%、更に好ましくは0～30モル%の範囲である。

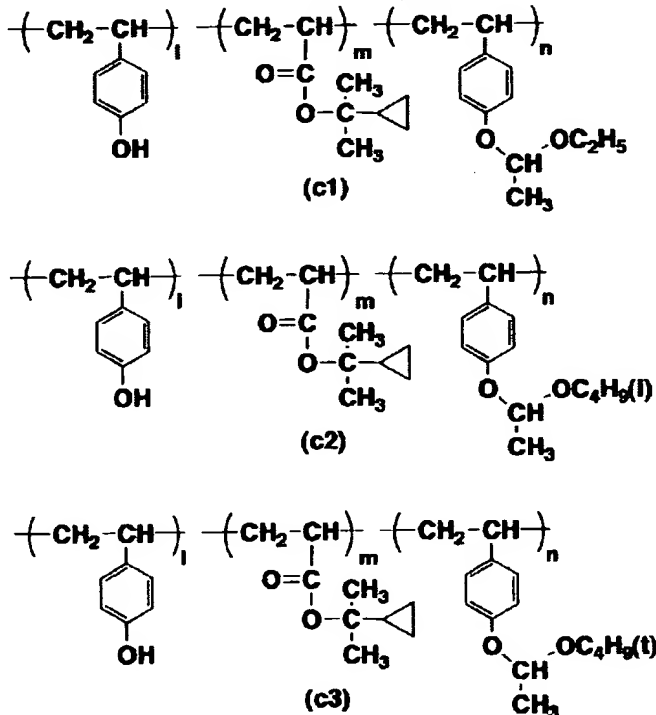
【0040】一般式(I)～(III)で示される構造単位を与える重合性モノマー又は他の重合性モノマーは、各々一種、又は二種以上を組み合わせて使用することができる。樹脂中の一般式(I)で示される繰返し構造単位含量は、全繰返し単位に対して好ましくは30～90モル%、より好ましくは40～85モル%、更に好ましくは50～80モル%である。樹脂中の一般式(II)で示される繰返し構造単位含量は、全繰返し単位に対して好ましくは3～40モル%、より好ましくは5～30モル%、更に好ましくは10～20モル%である。樹脂中の一般式(III)で示される繰返し構造単位含量は、全繰返し単位に対して好ましくは5～40モル%、より好ましくは10～35モル%、更に好ましくは15～30モル%である。また共重合体には、アルカリ現像液に対する良好な現像性を維持するためにアルカリ可溶性基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基が導入され得るように他の重合性モノマーを選択することができる。

*【0041】上記の方法によって合成される上記一般式(I)～(III)で示される繰返し構造単位を有する樹脂の分子量は重量平均(Mw:ポリスチレン標準)で2,000以上、好ましくは3,000～200,000であり、より好ましくは5,000～70,000である。また、分散度(Mw/Mn)は、好ましくは1.0～4.0、より好ましくは1.0～2.0、特に好ましくは1.0～1.6であり、分散度が小さい程、耐熱性、画像形成性(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。

【0042】上記一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)で示される繰返し構造単位を有する樹脂の感光性組成物中(塗布溶媒を除く)の添加量としては、全重量に対して好ましくは50～99重量%、更に好ましくは70～97重量%である。これらの一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)で示される繰返し構造単位を有する樹脂の具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。下記式中、1/m/nはモル比で70/20/10～30/40/30であり、1/m/n/pはモル比で60/20/10/10～30/30/20/20である。

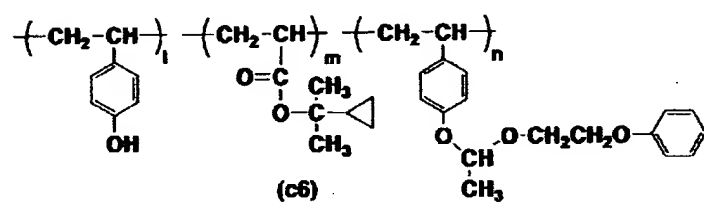
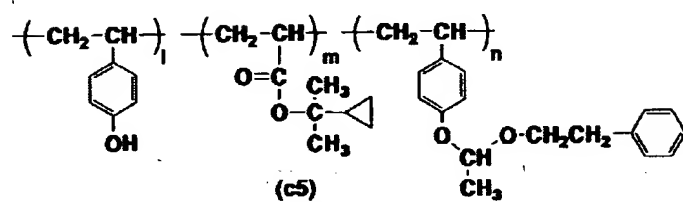
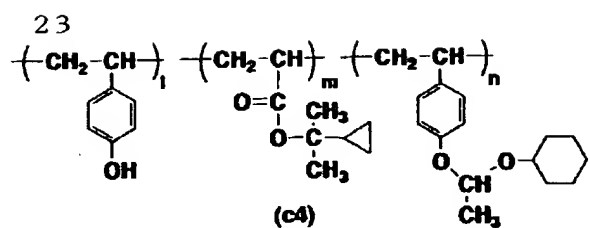
【0043】

【化9】

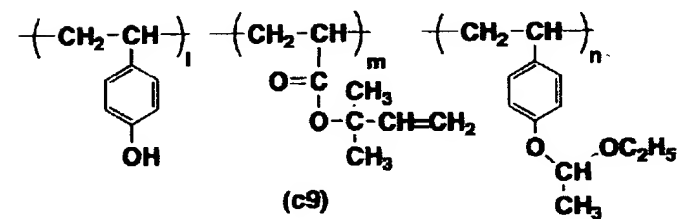
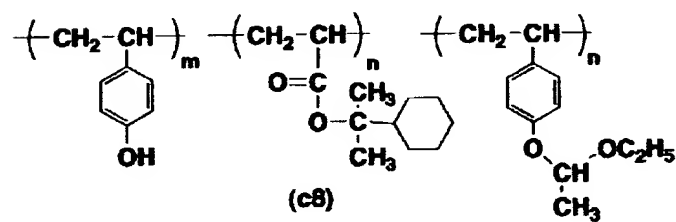
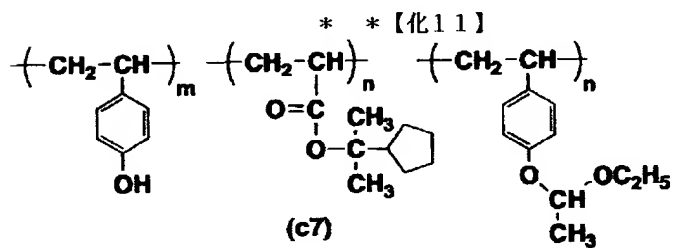


【0044】

※ ※【化10】

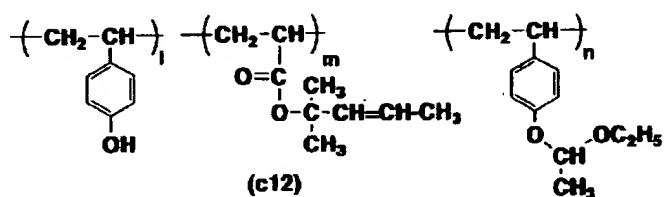
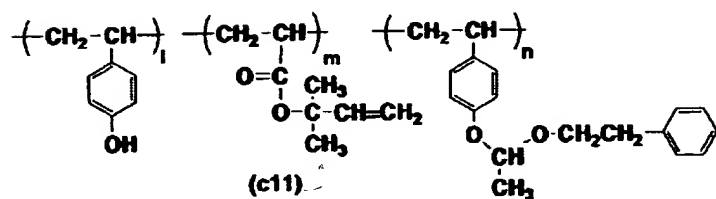
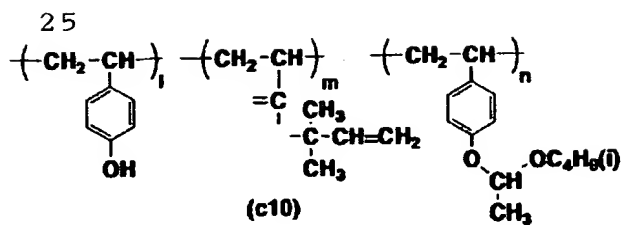


【0045】

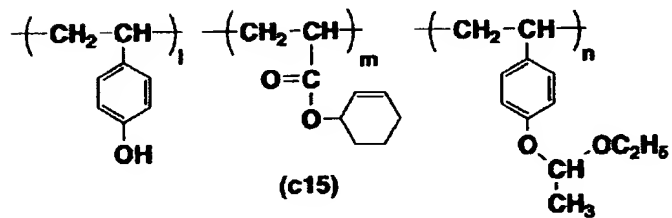
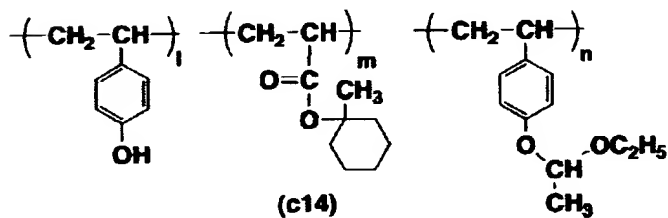
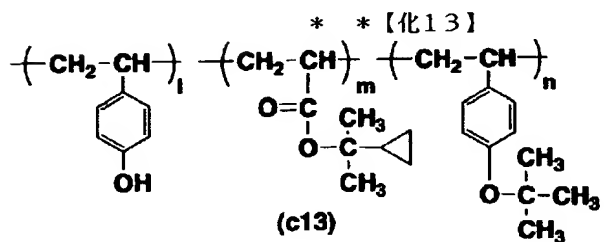


【0046】

※ ※ 【化12】

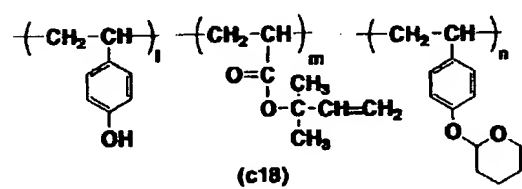
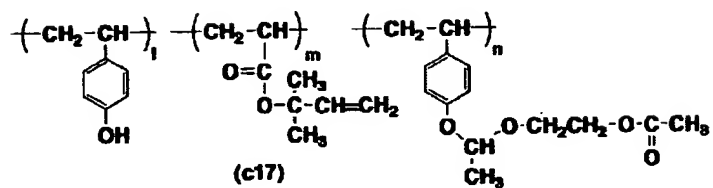
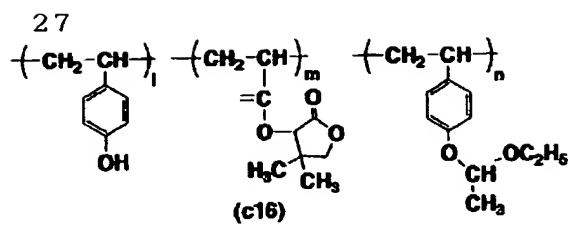


【0047】

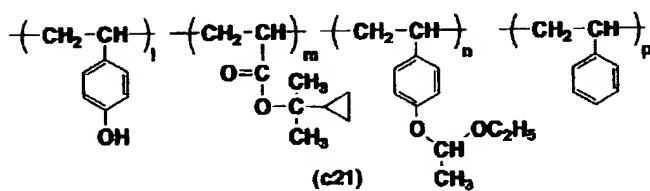
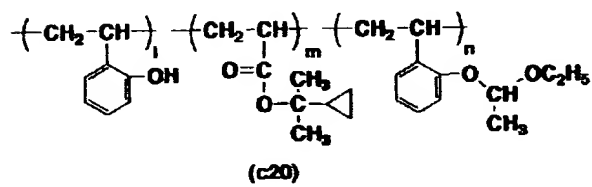
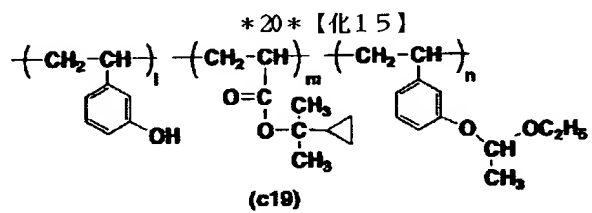


【0048】

※ ※ 【化14】

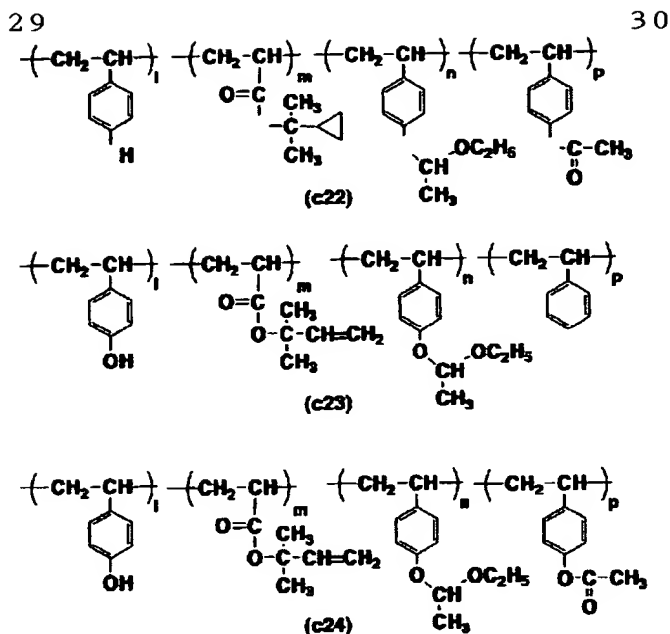


【0049】



【0050】

※ ※ 【化16】



【0051】次に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（A）を説明する。本発明で使用される活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物（A）としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0052】たとえば S.I. Schlesinger, Photogr. Sci. E
ng., 18, 387 (1974)、T.S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (198
0)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4, 069, 055
号、同4, 069, 056号、同 Re 27, 992号、特開平3-140, 140 30
号等に記載のアンモニウム塩、D.C. Necker et al, Macrom
olecules, 17, 2468 (1984)、C.S. Wen et al, Teh, Proc. Con
f. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第
4, 069, 055号、同4, 069, 056号等に記載のホスホニウム
塩、J.V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (19
77)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第10
4, 143号、同第339, 049号、同第410, 201号、特開平2-15
0, 848号、特開平2-296, 514号等に記載のヨードニウム
塩、J.V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J.V. C
rivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W.R. Watt e 40
tal, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)
、J.V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、
J.V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、
J.V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1
7, 2877 (1979)、欧州特許第370, 693号、同161, 811号、
同410, 201号、同339, 049号、同233, 567号、同297, 443
号、同297, 442号、米国特許3, 902, 114号、同第4, 933, 3
77号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827
号、獨国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、同3, 604,
581号等に記載のスルホニウム塩、J.V. Crivello et al, M* 50

* acromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V.Grivello et al.,
20 J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979) 等に
記載のセレンニウム塩、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. R
ad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアル
ソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、
特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070
号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭6
1-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、
特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機
ハロゲン化合物、K.Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26
(1986)、T.P.Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、
30 D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-1
61445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、S. Hay
ase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichmanis
et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、
Q.Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Ami
t et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973)、D. H. R. Bart
on et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P. M. Collins et al,
J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M. Rudinstein et al,
Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al
J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, J. Im
aging Technol., 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, M
acromolecules, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, J. Che
m. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al, Macrom
olecules, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, J. Electro
chem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F. M. Hou
lihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0
290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、
同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531
号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の
o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TU
50 NOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner

etal, J. Rad. Curing, 13(4), W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983), Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3), 欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0053】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0054】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国

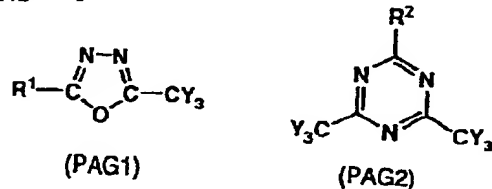
特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0055】上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物(A)の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0056】

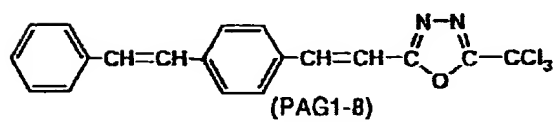
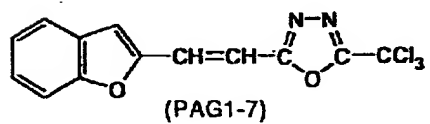
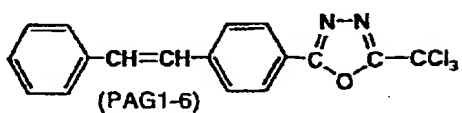
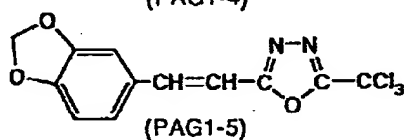
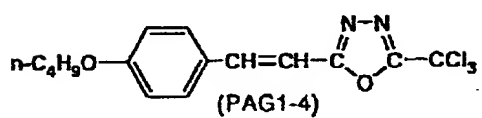
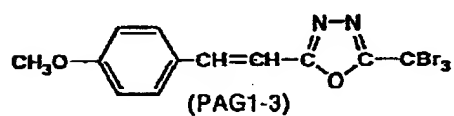
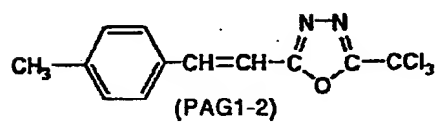
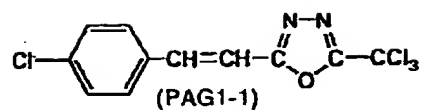
10 【化17】



【0057】式中、R¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、又は-CY₃をします。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0058】

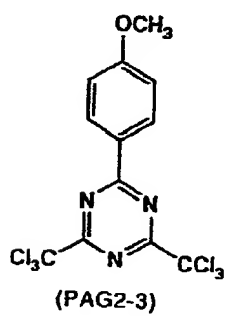
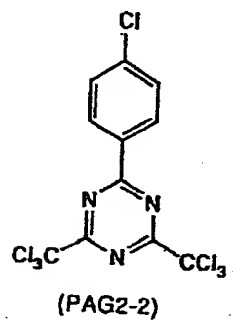
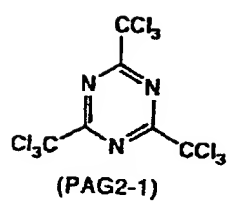
20 【化18】



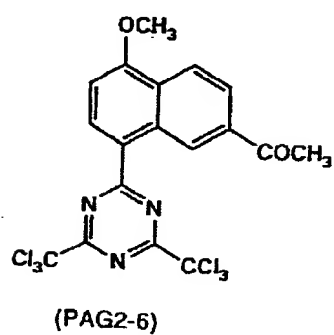
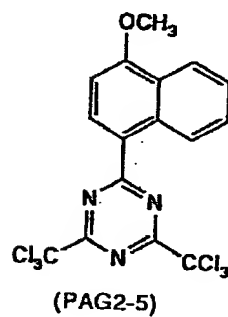
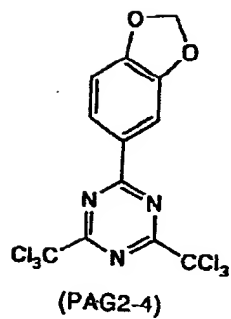
【0059】

* * 【化19】

35



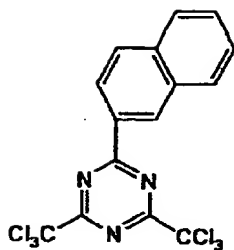
36



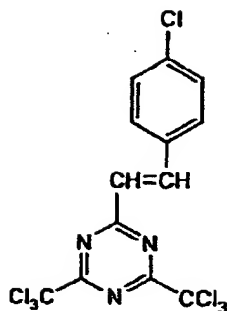
【0060】

* * 【化20】

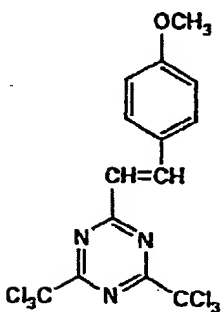
37



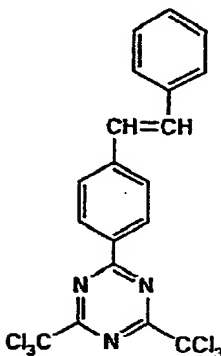
(PAG2-7)



(PAG2-9)



(PAG2-8)

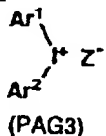


(PAG2-10)

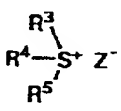
【0061】(2)下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0062】

【化21】



(PAG3)



(PAG4)

【0063】式中、Ar¹及びAr²は、同一又は異なって、置換もしくは未置換のアリール基を示す。ここで、好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0064】R³、R⁴、及びR⁵は、同一又は異なって、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。ここで、好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル*50

38

*基である。

【0065】Z⁻は対アニオンを示し、例えばBF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻、C₄F₉SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン等のハロゲン置換ベンゼンスルホン酸アニオン、直鎖、分枝、又は環状のアルキル基、アルコキシ基置換のベンゼンスルホン酸アニオン、又は縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、更にスルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

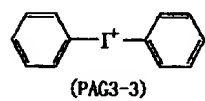
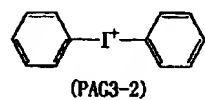
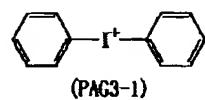
【0066】またR³、R⁴、R⁵のうちの2つ及びAr¹、Ar²はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0067】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

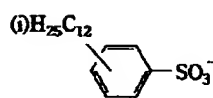
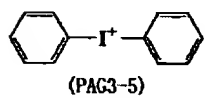
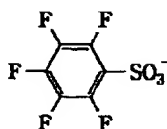
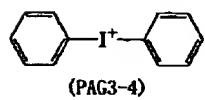
【0068】

【化22】

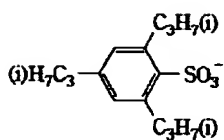
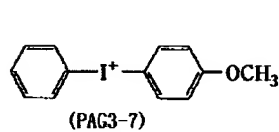
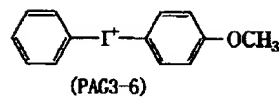
39

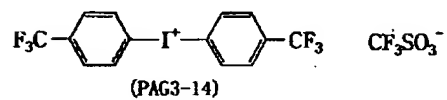
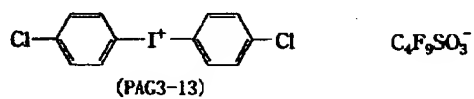
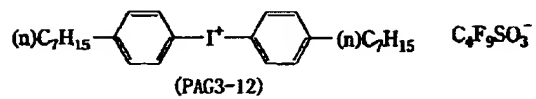
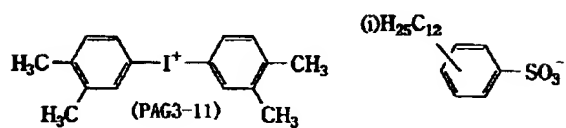
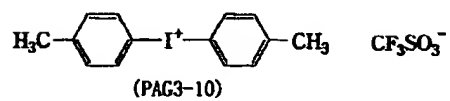
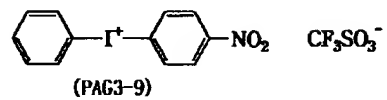
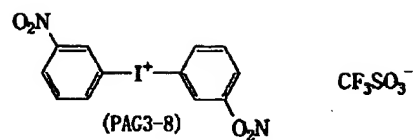
【0069】
【化23】

10



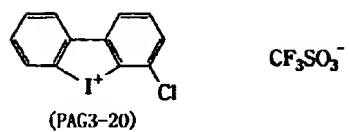
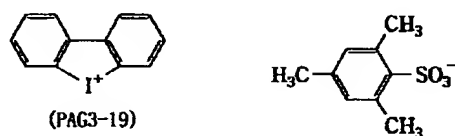
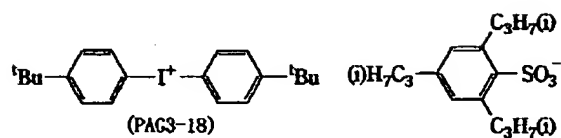
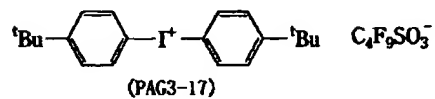
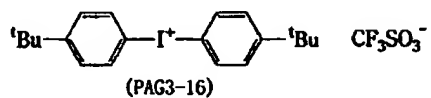
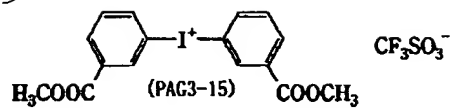
20





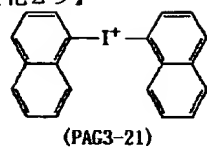
【0070】

* * 【化24】



【0071】

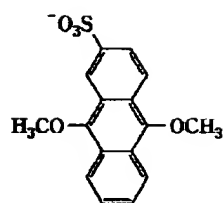
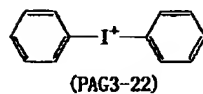
【化25】

 CF_3SO_3^-

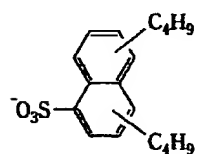
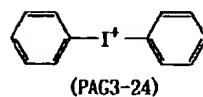
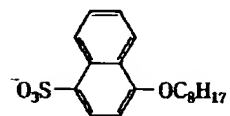
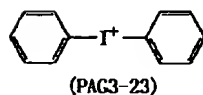
30

*【0072】

【化26】

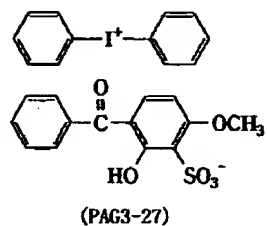
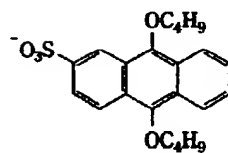
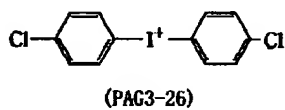
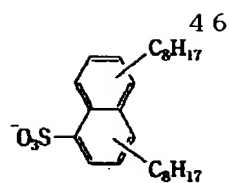
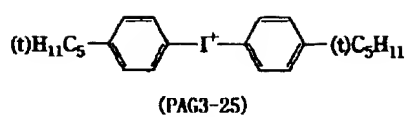


40



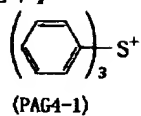
*

45

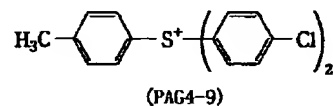
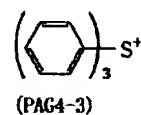
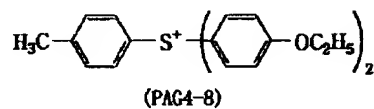
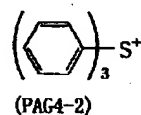
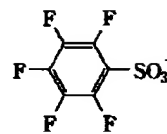
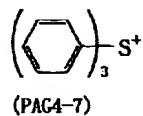


【0073】

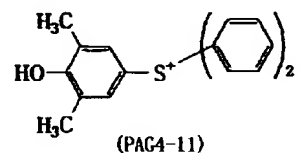
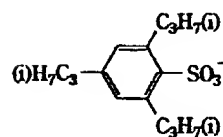
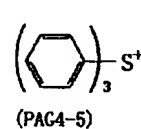
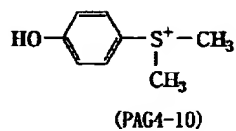
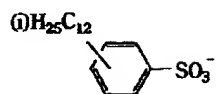
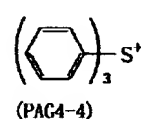
【化27】



20



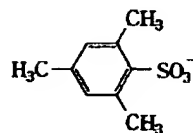
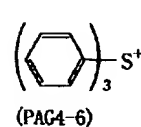
30



40

【0075】

【化29】

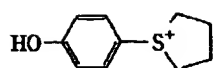


【0074】

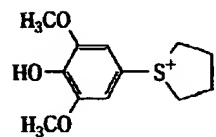
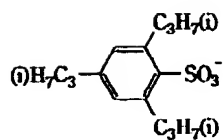
【化28】

*

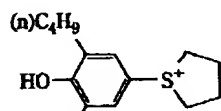
47



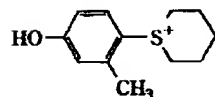
(PAG4-12)



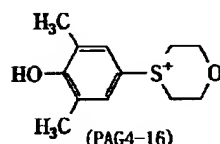
(PAG4-13)



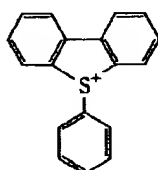
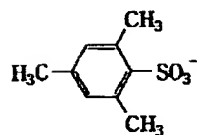
(PAG4-14)



(PAG4-15)



(PAG4-16)



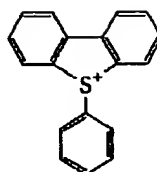
(PAG4-17)



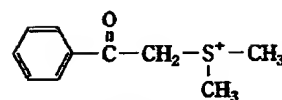
【0076】

【化30】

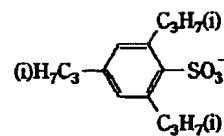
48



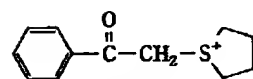
(PAG4-18)



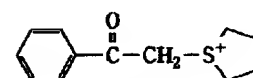
(PAG4-19)



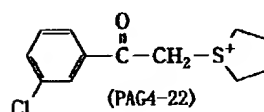
10



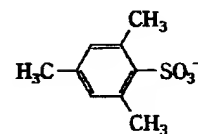
(PAG4-20)



(PAG4-21)



(PAG4-22)

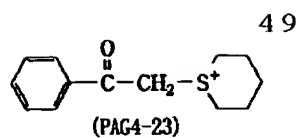


20

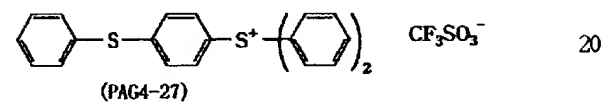
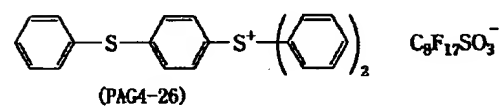
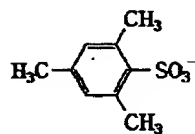
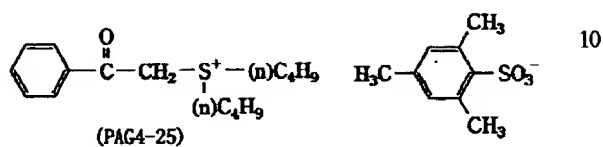
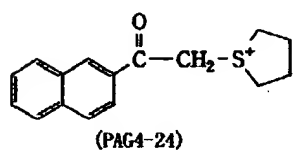
【0077】

【化31】

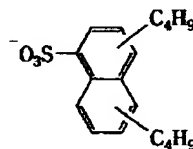
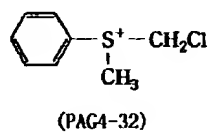
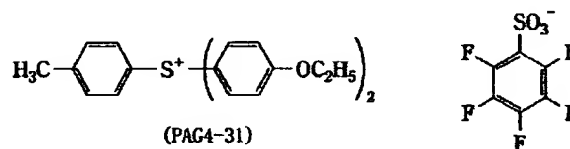
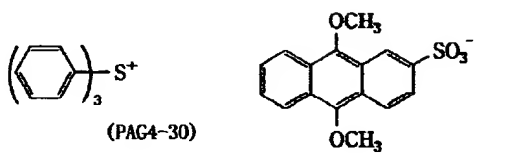
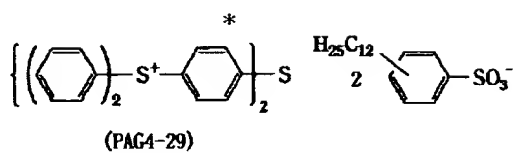
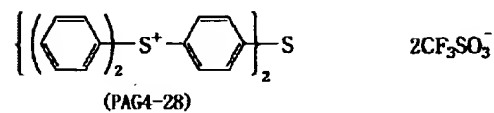
30

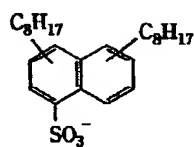
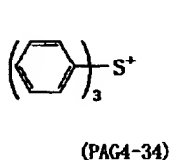
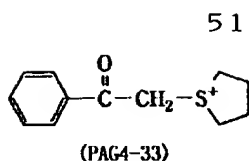


*【0078】
【化32】



20



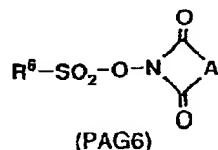
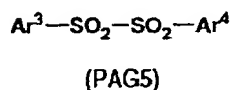


【0080】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、たとえばJ.W.Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969)、A.L.Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E.Goethals et al, Bul l. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M.Leicester, J. Ame. Chem. Soc., 51, 3587(1929)、J.V.Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0081】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0082】

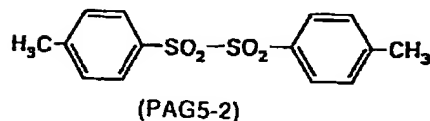
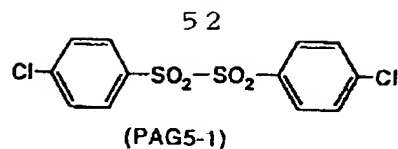
【化34】



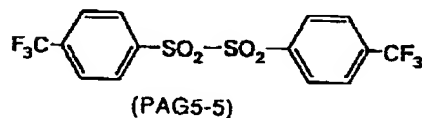
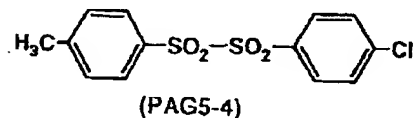
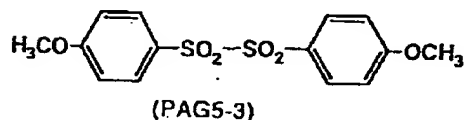
【0083】式中Ar³、Ar⁴は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R⁶は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0084】

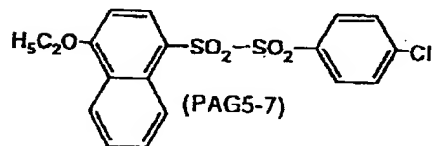
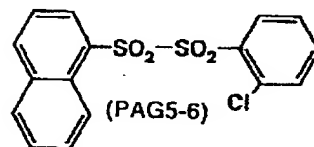
【化35】



10



20



30

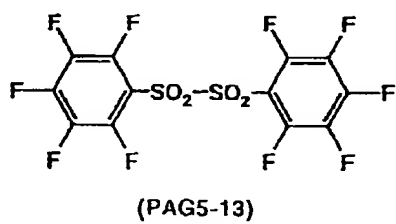
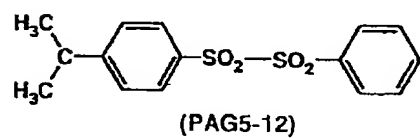
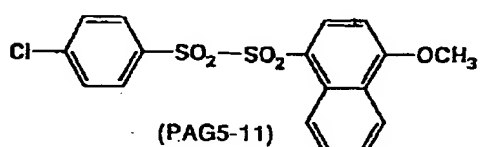
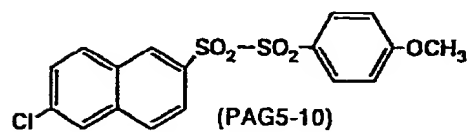
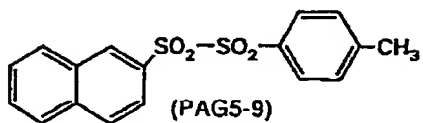
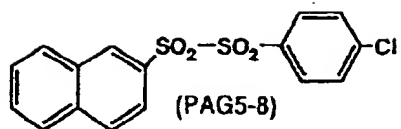
【0085】

【化36】

(28)

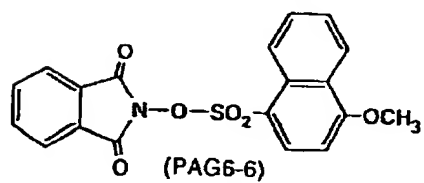
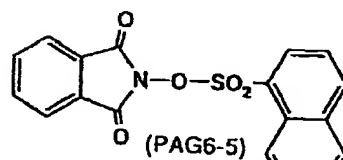
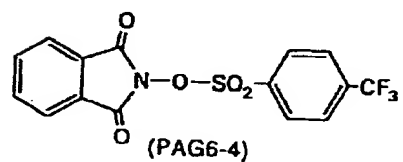
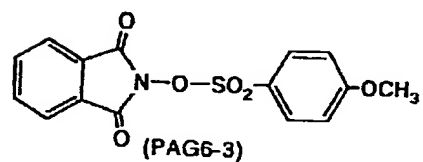
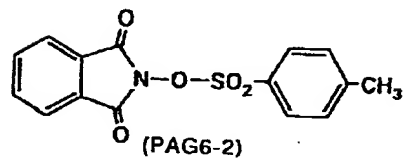
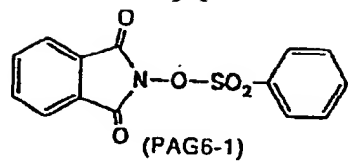
特開平11-282163

53



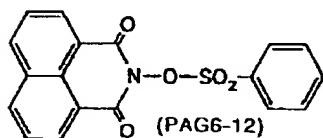
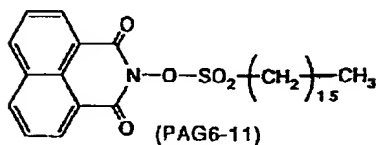
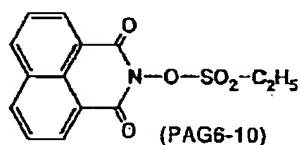
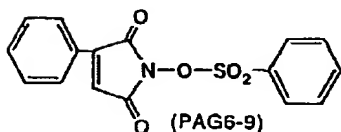
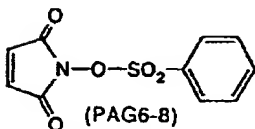
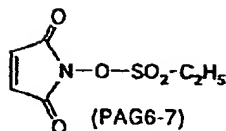
【0086】
【化37】

54



【0087】
【化38】

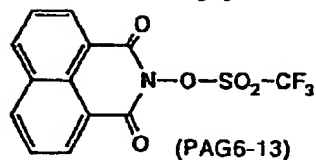
55



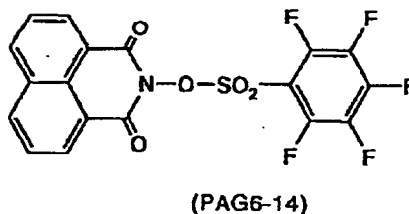
【0088】

【化39】

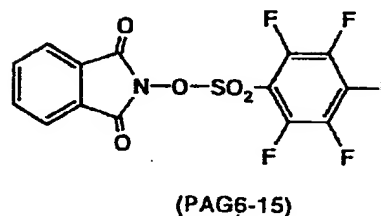
56



10



20



【0089】これらの活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.01～20重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.1～10重量%、更に好ましくは1～5重量%の範囲で使用される。

【0090】次に、本発明において好ましく用いられる
 30 水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂（以下、アルカリ可溶性樹脂ともいう）について説明する。アルカリ可溶性樹脂の添加は、レジスト膜の耐熱性の向上、感度の向上、現像時のアルカリ溶解性の向上並びに調整等の点で好ましい。本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ビロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロ
 40 キシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物（例えば、5～30モル%のO-メチル化物、O-（1-メトキシ）エチル化物、O-（1-エトキシ）エチル化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-（ト-ブトキシカルボニル）メチル化物等）もしくはO-アシル化物（例えば、5～30モル%のo-アセチル化物、O-（ト-ブトキシ）カルボニル化物等）、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン
 50 共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン

共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及び α -ポリヒドロキシスチレン、 m -ポリヒドロキシスチレン、 p -ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部 O -アルキル化、もしくは O -アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0091】所定のモノマーとしては、フェノール、 m -クレゾール、 p -クレゾール、 o -クレゾール等のクレゾール類、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3-キシレノール等のキシレノール類、 m -エチルフェノール、 p -エチルフェノール、 o -エチルフェノール、 p - t -ブチルフェノール、 p -オクチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、 p -メトキシフェノール、 m -メトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、 m -エトキシフェノール、 p -エトキシフェノール、 m -プロポキシフェノール、 p -プロポキシフェノール、 m -ブトキシフェノール、 p -ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、 m -クロロフェノール、 p -クロロフェノール、 o -クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0092】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、 o -ヒドロキシベンズアルデヒド、 m -ヒドロキシベンズアルデヒド、 p -ヒドロキシベンズアルデヒド、 o -クロロベンズアルデヒド、 m -クロロベンズアルデヒド、 p -クロロベンズアルデヒド、 o -ニトロベンズアルデヒド、 m -ニトロベンズアルデヒド、 p -ニトロベンズアルデヒド、 o -メチルベンズアルデヒド、 m -メチルベンズアルデヒド、 p -メチルベンズアルデヒド、 p -エチルベンズアルデヒド、 p - n -ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド

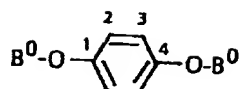
類は、単独もしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0093】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000~30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは2,000~20,000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000~200000、より好ましくは10000~100000である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるという観点からは、25000以上が好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明に於けるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用してもよい。アルカリ可溶性樹脂の使用量は、感光性組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として、10~50重量%、好ましくは20~40重量%である。

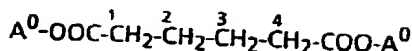
【0094】次に本発明において、好ましく用いられる酸分解性溶解阻止化合物を説明する。酸分解性溶解阻止化合物を用いることは、露光後加熱時の膜収縮を低減し、また未露光部の溶解阻止性の向上、従って露光、未露光部間の溶解ディスクリミネーションの向上という点で好ましい。本発明に用いられる酸分解性溶解阻止化合物としては、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個經由する化合物である。本発明において、好ましくは酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個經由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個經由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、本発明における酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、經由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0095】

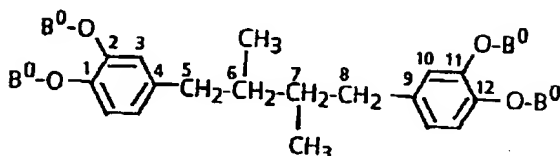
* * 【化40】



(1)



(2)



(3)

酸分解性基: -COO-A⁰, -O-B⁰

【0096】また、本発明の酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は3,000以下が好ましく、より好ましくは500~3,000、更に好ましくは1,000~2,500である。

【0097】本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基、即ち-COO-A⁰、-O-B⁰基を含む基としては、-R⁰-COO-A⁰、又は-Ar-O-B⁰で示される基が挙げられる。ここでA⁰は、-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)、-Si(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)もしくは-C(R⁰⁴)(R⁰⁵)-O-R⁰⁶基を示す。B⁰は、A⁰又は-CO-O-A⁰基を示す。

R⁰¹、R⁰²、R⁰³、R⁰⁴及びR⁰⁵は、それぞれ同一でも相異していてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、R⁰⁶はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、R⁰¹~R⁰³の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、R⁰¹~R⁰³、及びR⁰⁴~R⁰⁶の内2つの基が結合して環を形成してもよい。R⁰は置換基を有していてもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、-Ar-は単環もしくは多環の置換基を有していてもよい2価以上の芳香族基を示す。

【0098】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基とし※50

※ではフェニル基、キシリル基、トリル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・n-ブトキシ基・イソブトキシ基・sec-ブトキシ基・t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0099】好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級アルキルエーテル基、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0100】酸分解性溶解阻止化合物としては、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-2

61

00255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上に示した基、 $-R^0-COO-A^0$ もしくは B^0 基で結合し、保護した化合物が含まれる。

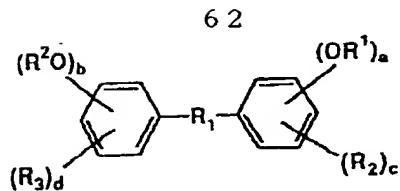
【0101】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

【0102】より具体的には、一般式【I】～【XV I】で表される化合物が挙げられる。

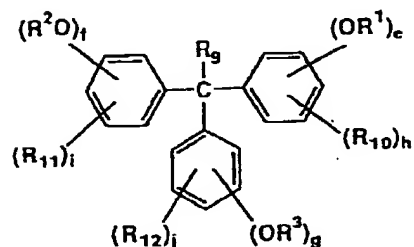
【0103】

【化41】

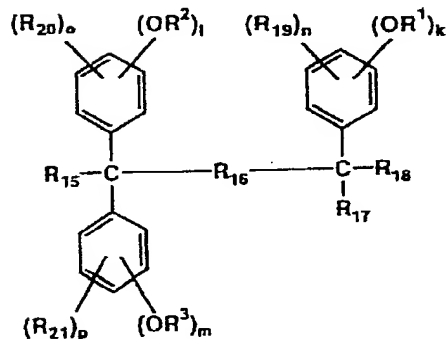
30



【I】



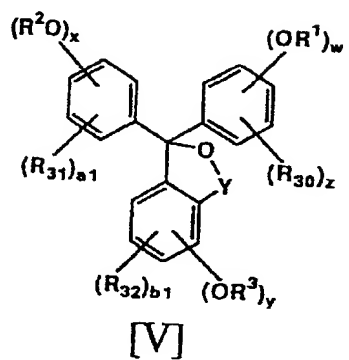
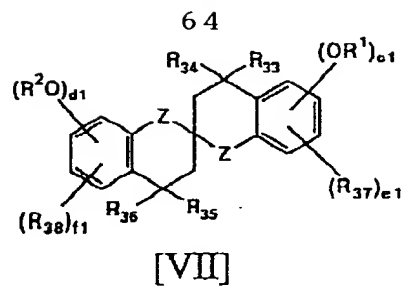
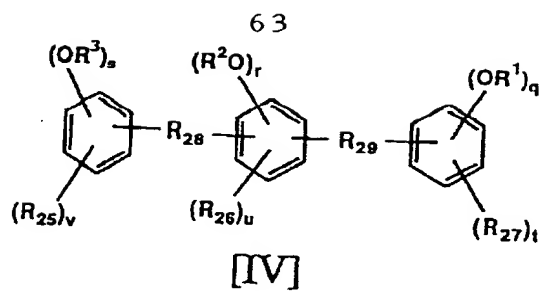
【II】



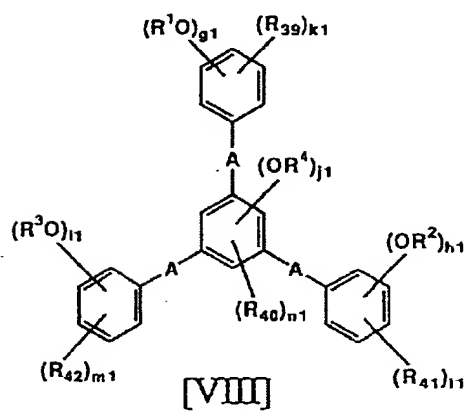
【III】

【0104】

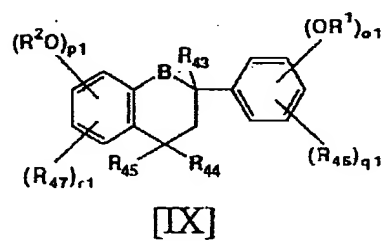
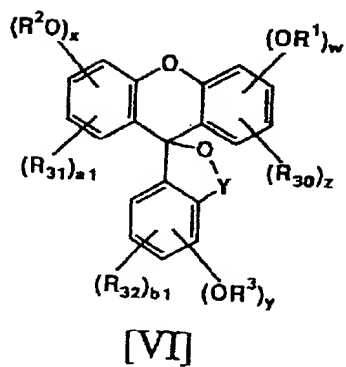
【化42】



10



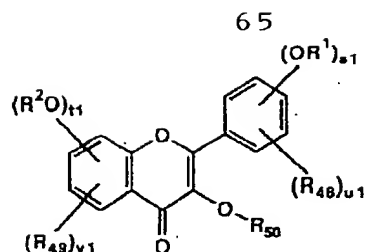
20



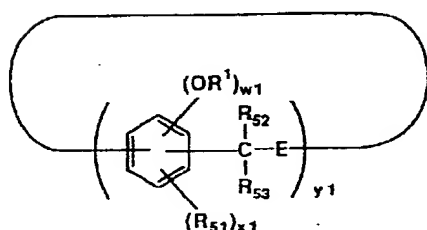
30

【0105】
【化43】

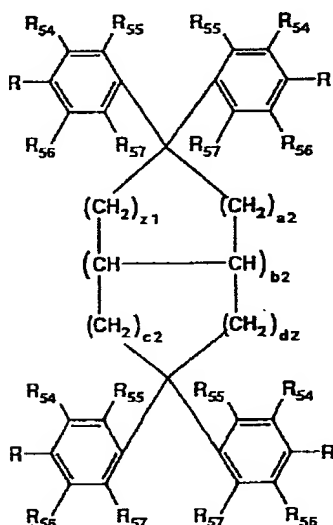
【0106】
【化44】



[X]



[XI]



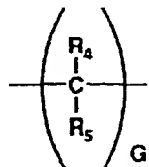
[XII]

【0107】ここで、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 : 同一でも異なってもよく、水素原子、 $-R^0-COO-A^0$ もしくは B^0 基、

R_1 : $-CO-$, $-COO-$, $-NHCONH-$, $-NHCOO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-SO_3-$, もしくは

【0108】

【化45】



【0109】ここで、 $G=2\sim6$ 但し、 $G=2$ の時は R_4 , R_5 のうち少なくとも一方はアルキル基、

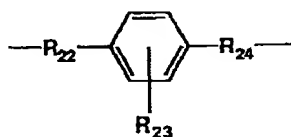
R_4 , R_5 : 同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、 $-OH$, $-COOH$, $-C$

66

N, ハロゲン原子, $-R_6-COOR_7$, もしくは $-R_8-OH$ (R_6 , R_8 : アルキレン基, R_7 : 水素原子, アルキル基, アリール基, もしくはアラルキル基)、
 R_2 , R_3 , $R_9\sim R_{12}$, R_{15} , $R_{17}\sim R_{21}$, $R_{25}\sim R_{27}$, $R_{30}\sim R_{32}$, $R_{37}\sim R_{42}$, $R_{46}\sim R_{49}$ 及び R_{51} : 同一でも異なってもよく、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基, もしくは $-N(R_{13})(R_{14})$ (R_{13} , R_{14} : H, アルキル基, もしくはアリール基)、
 R_{16} : 単結合, アルキレン基, もしくは

【0110】

【化46】



20 【0111】 R_{22} , R_{24} : 同一でも異なってもよく、単結合, アルキレン基, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, もしくはカルボキシル基、

R_{23} : 水素原子, アルキル基, アルコキシ基, アシル基, アシロキシ基, アリール基, ニトロ基, 水酸基, シアノ基, もしくはカルボキシル基、但し、水酸基の水素が α -ブトキシカルボニル基で置換されていてもよい、
 R_{28} , R_{29} : 同一でも異なってもよく、メチレン基, 低級アルキル置換メチレン基, ハロメチレン基, もしくはハロアルキル基、但し本願において低級アルキル基とは

30 炭素数1~4のアルキル基を指す、

$R_{33}\sim R_{36}$: 同一でも異なってもよく、水素原子, もしくはアルキル基、

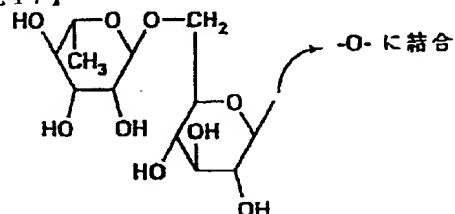
$R_{43}\sim R_{45}$: 同一でも異なってもよく、水素原子, アルキル基, アルコキシ基, アシル基, もしくはアシロキシ基、

R_{50} : 水素原子, α -ブトキシカルボニル基, もしくは

【0112】

【化47】

40



【0113】 R_{52} , R_{53} : 同一でも異なってもよく、水素原子, 低級アルキル基, 低級ハロアルキル基, もしくはアリール基、

$R_{54}\sim R_{57}$: 同一でも異なってもよく、水素原子, 水酸基, ハロゲン原子, ニトロ基, シアノ基, カルボニ

50

67

68

ル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、もしくはアリールオキシカルボニル基、但し、各4個の同一記号の置換基は同一の基でなくてもよい、

Y: $-\text{CO}-$ 、もしくは $-\text{SO}_2-$ 、

Z, B: 単結合、もしくは $-\text{O}-$ 、

A: メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、

E: 単結合、もしくはオキシメチレン基、

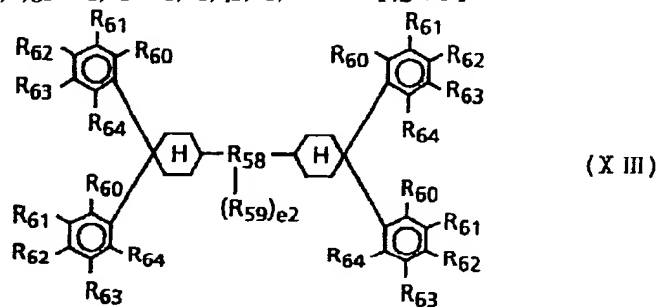
a~z, al~yl: 複数の時、() 内の基は同一又は異なっているてもよい、a~q, s, t, v, gl~il, kl~ml, ol, ql, sl, u*

*1: 0もしくは1~5の整数、r, u, w, x, y, z, al~fl, pl, r1, tl, vl~xl: 0もしくは1~4の整数、jl, nl, zl, a2, b2, c2, d2: 0もしくは1~3の整数、zl, a2, c2, d2のうち少なくとも1つは1以上、

yl: 3~8の整数、(a+b), (c+f+g), (k+l+m), (q+r+s), (w+x+y), (c1+d1), (gl+hl+il+jl), (ol+pl), (sl+tl) ≥ 2 、 $(jl+nl) \leq 3$ 、(r+u), (w+z), (x+a1), (y+b1), (c1+e1), (d1+f1), (p1+r1), (t1+v1), (x1+w1) ≤ 4 、但し一般式[V]の場合は(w+z), (x+a1) ≤ 5 、(a+c), (b+d), (e+h), (f+i), (g+j), (k+n), (l+o), (m+p), (q+t), (s+v), (gl+k1), (hl+il), (il+m1), (ol+q1), (sl+u1) ≤ 5 、を表す。

【0114】

【化48】

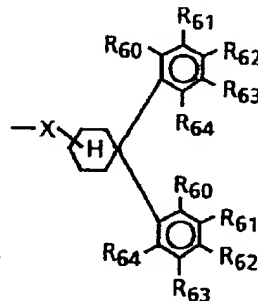


ここで、

R58 : 有機基、単結合、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ もしくは



R59 : 水素原子、一価の有機基 もしくは



R60~R64: 同一でも異なっているても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-\text{O}-\text{R}^0-\text{COO}-\text{A}^0$ 基もしくは $-\text{O}-\text{B}^0$ 基、但し、少なくとも2つは $-\text{O}-\text{R}^0-\text{COO}-\text{A}^0$ 基もしくは $-\text{O}-\text{B}^0$ 基である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

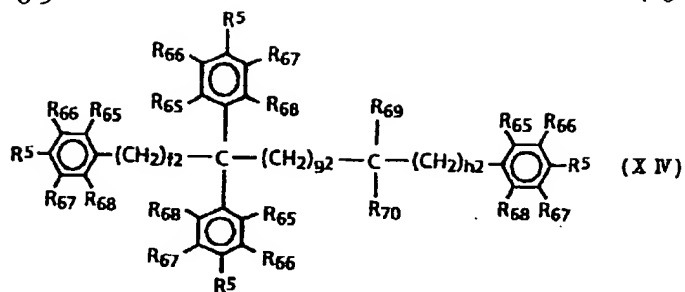
X : 2価の有機基、

e2 : 0もしくは1、

を表す。

【0115】

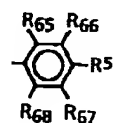
※ ※【化49】



ここで、

$R_{65} \sim R_{68}$: 同一でも異なっても良く水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基もしくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

R_{69}, R_{70} : 水素原子、アルキル基もしくは



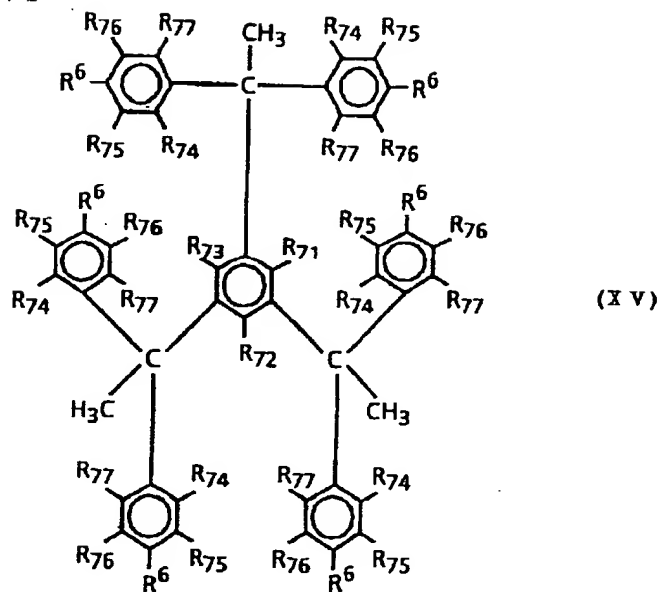
R^5 : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-A^0$ 基もしくは $-O-B^0$ 基であり、その他は水酸基である、

f_2, h_2, g_2 : 0もしくは1-5の整数

を表す。

71

72



ここで、

R₇₁~R₇₇: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R₆ : 少なくとも2つは-O-R⁰-COO-A⁰基もしくは-O-B⁰基であり、その他は水酸基である、

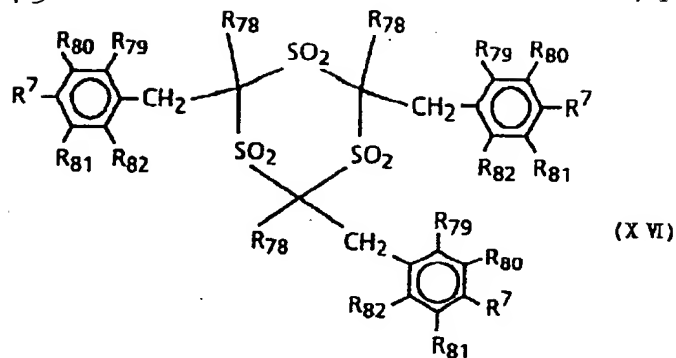
を表す。

【0117】

* * 【化51】

73

74



ここで、

R_{78} : 水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなくとも良い、

$R_{79} \sim R_{82}$: 水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基もしくはアルコキシ基、但し、各3個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

R_7 : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-A^0$ 基もしくは $-O-R^0$ 基であり、その他は水酸基である、

を表す。

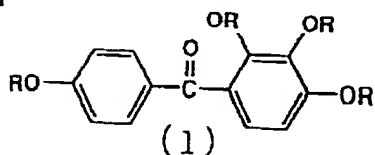
【0118】好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

*【0120】

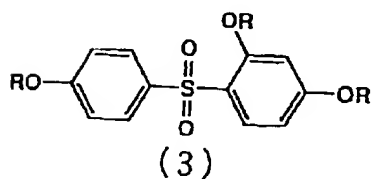
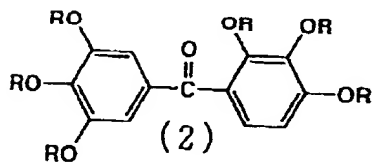
【化53】

【0119】

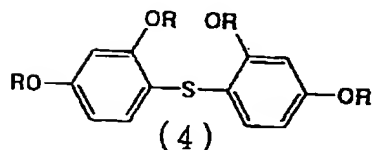
【化52】



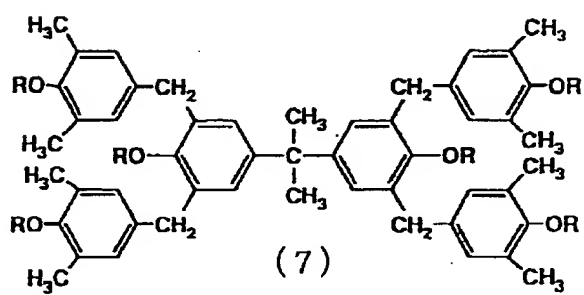
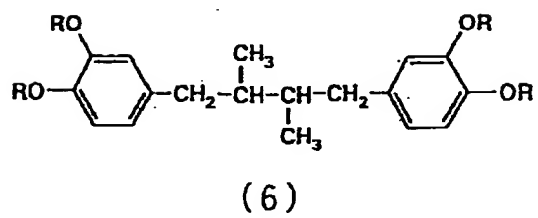
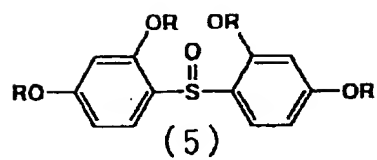
30



40



* 50

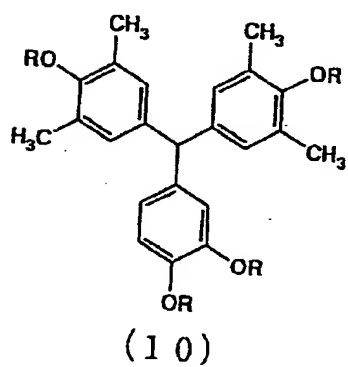
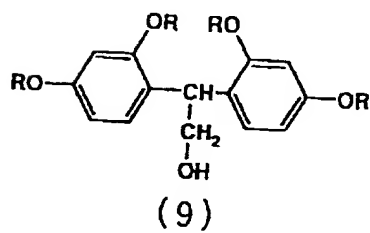
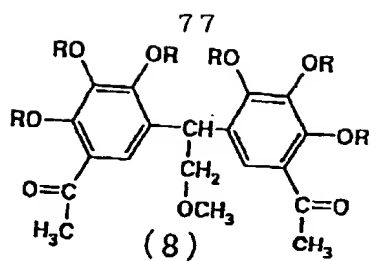


【0121】

【化54】

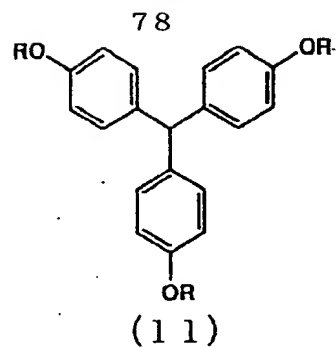
(40)

特開平11-282163

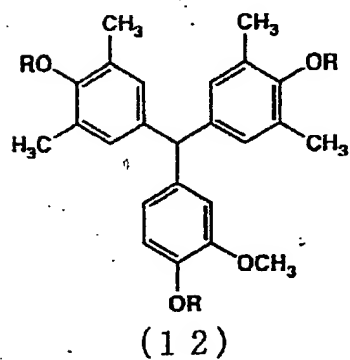


【0122】
【化55】

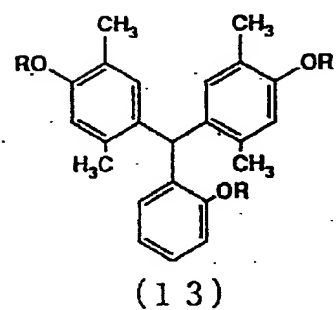
10



20



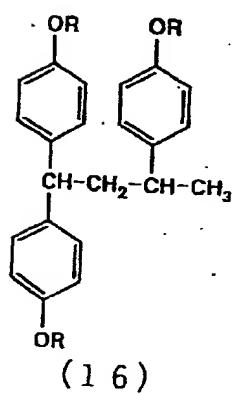
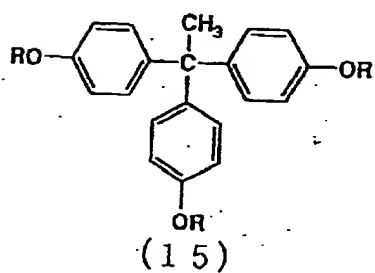
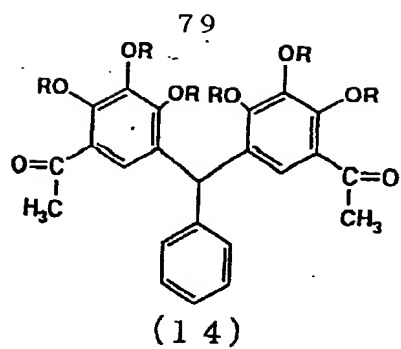
30



【0123】
【化56】

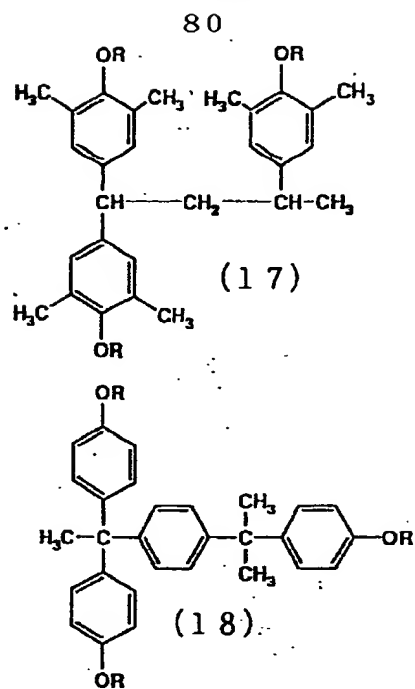
(41)

特開平11-282163

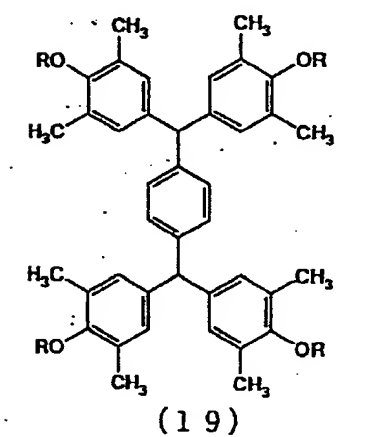


【0124】
【化57】

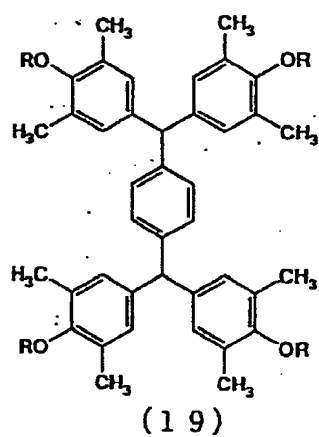
10



20



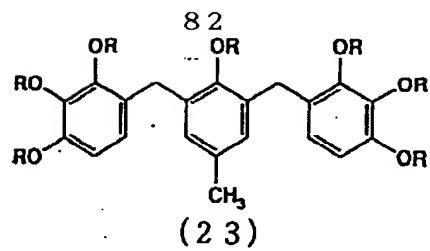
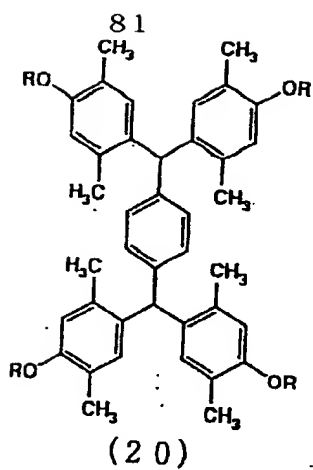
30



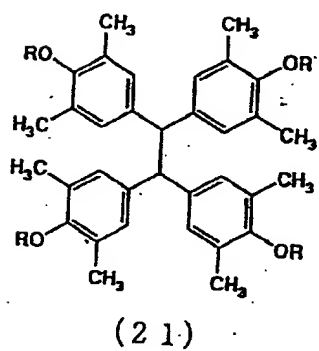
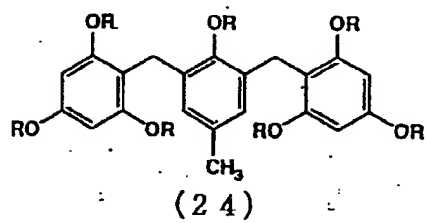
【0125】
【化58】

(42)

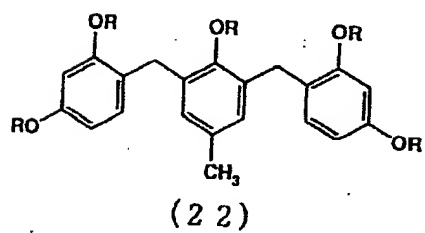
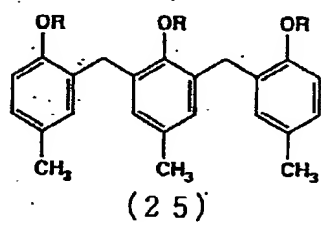
特開平11-282163



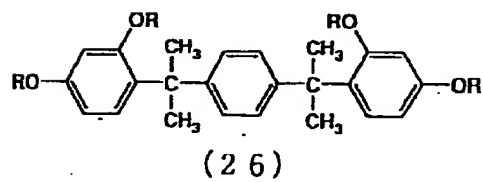
10



20



30

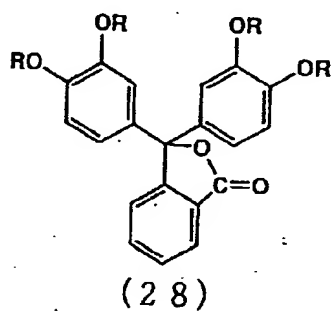
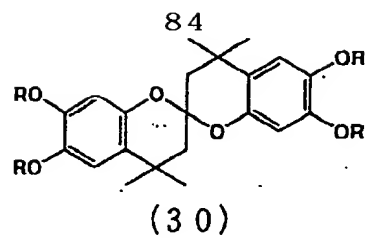
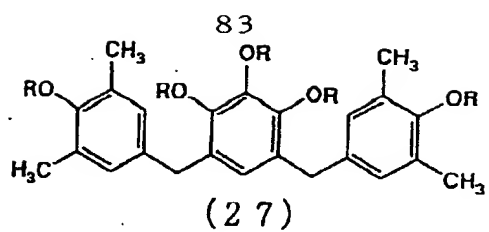


【0127】
【化60】

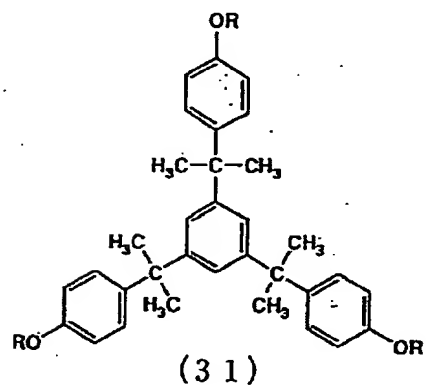
【0126】
【化59】

(43)

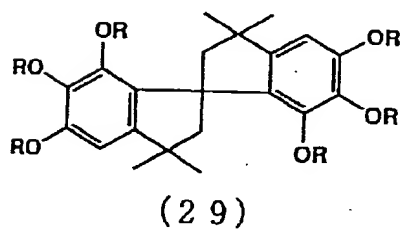
特開平11-282163



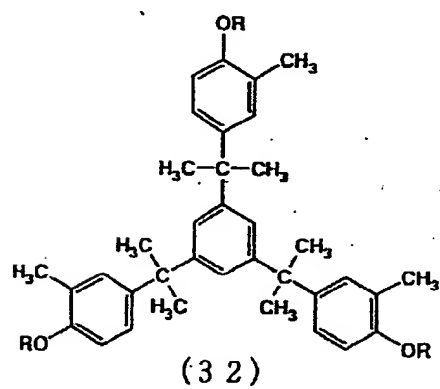
10



20



30



【0128】

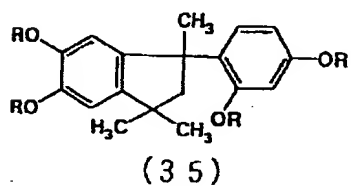
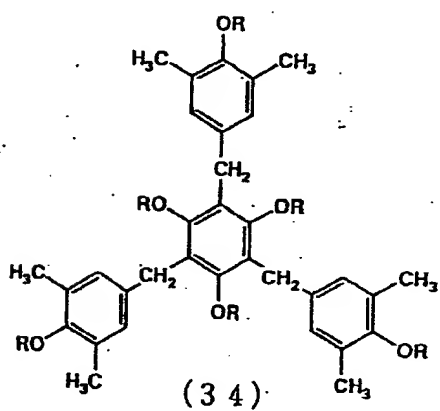
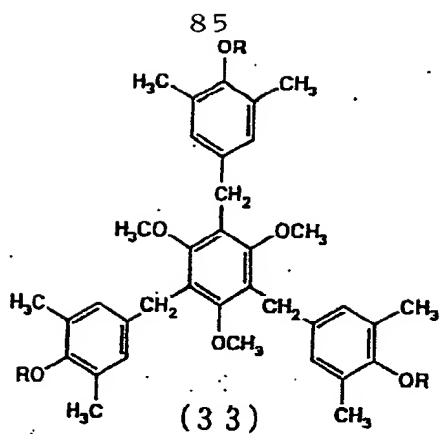
【化61】

【0129】

【化62】

(44)

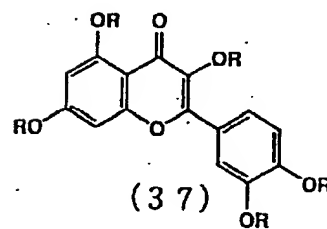
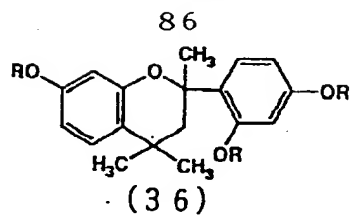
特開平11-282163



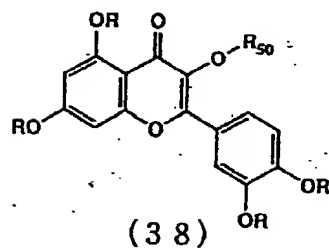
【0130】

【化63】

10

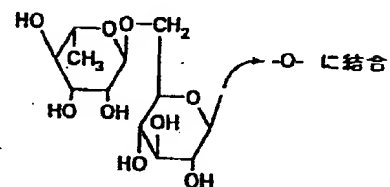


20



但し、R₅₀:

30

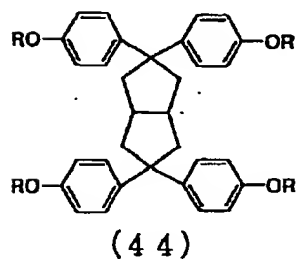
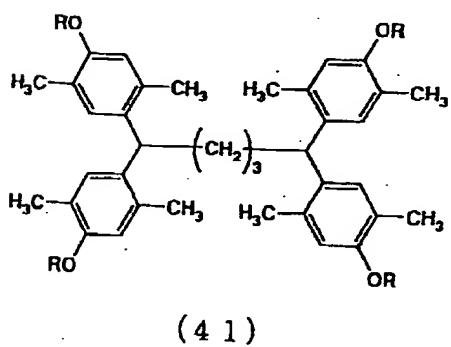
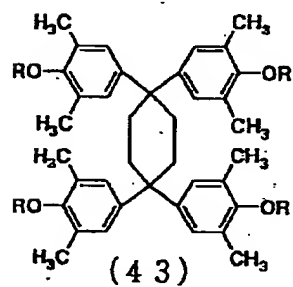
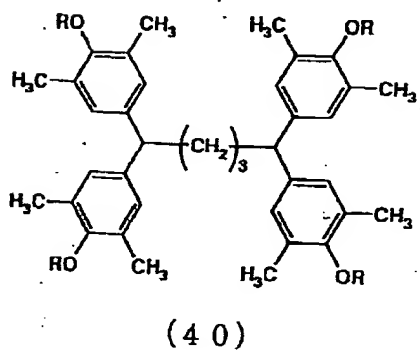
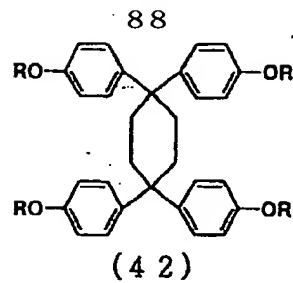
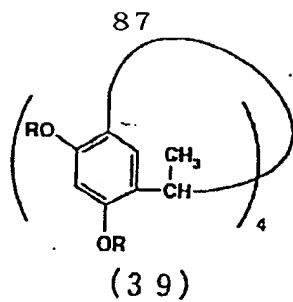


【0131】

【化64】

(45)

特開平11-282163



【0133】

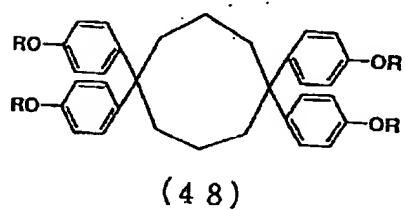
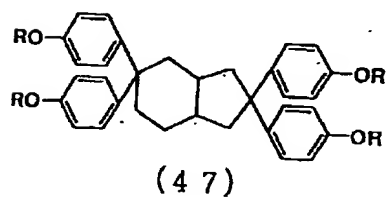
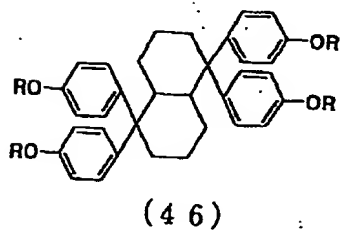
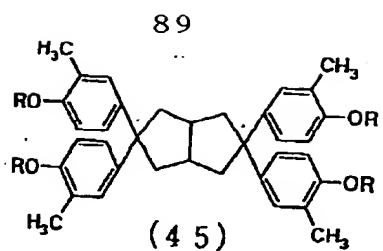
30 【化66】

【0132】

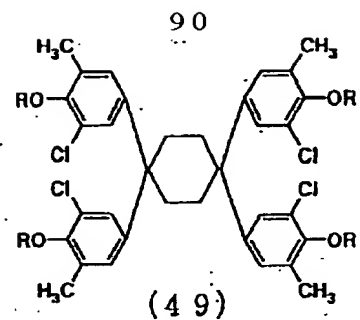
【化65】

(46)

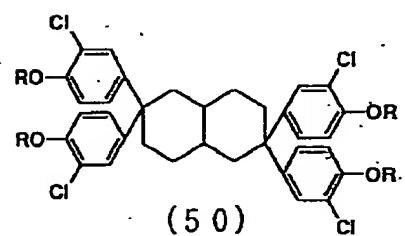
特開平11-282163



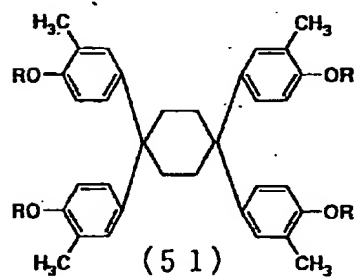
【0134】
【化67】



10



20

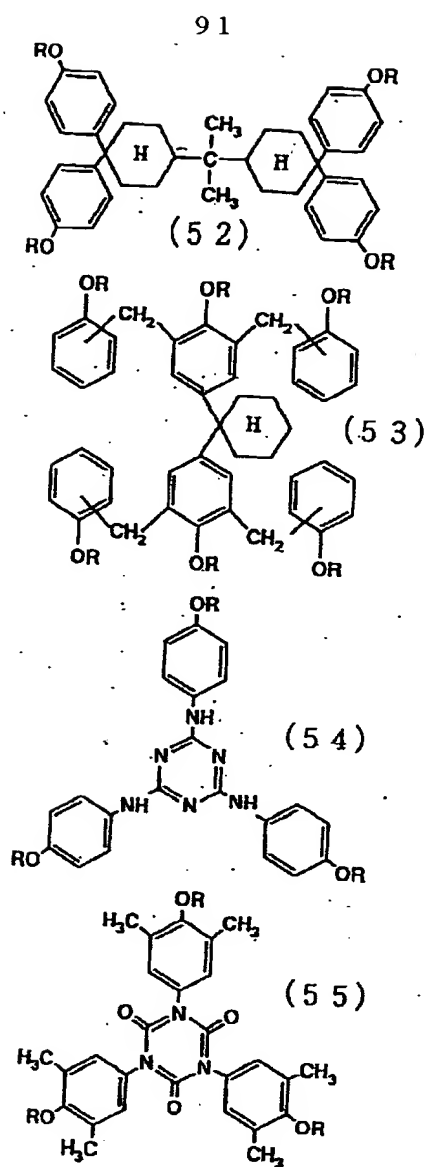


【0135】
【化68】

30

(47)

特開平11-282163



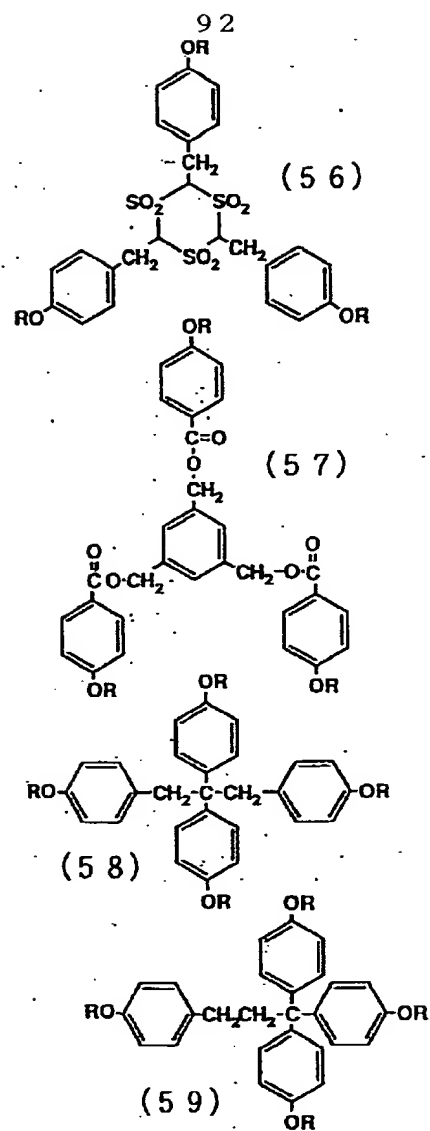
【0136】

【化69】

10

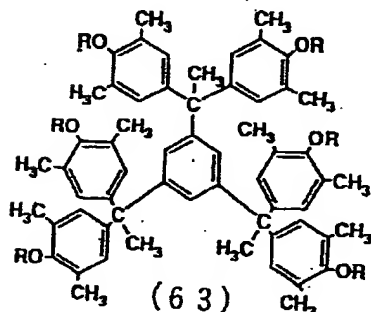
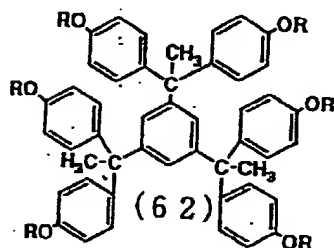
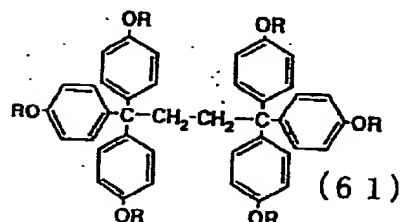
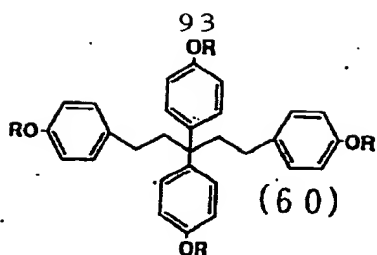
20

30



【0137】

【化70】



【0138】化合物(1)～(63)中のRは、水素原子、

【0139】

【化71】

—CH₂—COO—C(CH₃)₂C₆H₅、—CH₂—COO—C₄H₉^t、
—COO—C₄H₉^tもしくは



【0140】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくてもよい。

【0141】酸分解性溶解阻止化合物の添加量は、感光性組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として3～50重量%であり、好ましくは5～35重量%、更に好ましくは10～20重量%の範囲である。

【0142】本発明の感光性組成物には必要に応じて、

更に染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物等を含むことができる。

【0143】本発明で使用するフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以上のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性ヒドロキシル基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0144】このフェノール化合物の好ましい添加量はアルカリ可溶性樹脂に対して2～50重量%であり、更に好ましくは5～30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0145】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4916210号、欧州特許第219294号等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用する化合物はこれらに限定されるものではない。

【0146】レゾルシン、フロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2,4,2',4'-ビフェニルテトラール、4,4'-チオビス(1,3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1,2,2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,2-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2,5,5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(ヒドロ

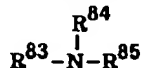
Surfactant
organic basic compound

95

キシフェニル)ブタン、パラ〔 α 、 α 、 α' 、 α' —テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)—キシレン等を挙げることができる。

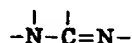
【0147】本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物*

organic
base compound

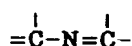


…(XVII)

ここで、 R^{83} 、 R^{84} および R^{85} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基または炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{84} と R^{85} は互いに結合して環を形成してもよい。



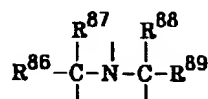
…(XVIII)



…(XIX)



…(XX)



…(XXI)

(式中、 R^{86} 、 R^{87} 、 R^{88} および R^{89} は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す)

【0149】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のアリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノ

*物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(XVII)~(XXI)構造を挙げることができる。

【0148】

【化72】

※ノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0150】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では本発明の効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0151】好適な染料としては油性染料及び塩基性染

料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、ローダミンB（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等を挙げることができる。

【0152】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の感光性組成物をi又はg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジノオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ1, 2-ベンズアンスラキノ、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノ、3, 3'-カルボニル-ビス(5, 7-ジメトキシカルボニルマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。また、これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで定在波改良の効果を発現する。

【0153】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、

エトキシプロピオン酸エチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、ヒルビン酸プロピル、N, N-ジメチル

Photosensitive composition is dissolved into a solvent.

ホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0154】上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171, F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430, FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフロ-No. 75, No. 95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0155】上記感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0156】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチル

ジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加し*

*て使用することもできる。

【0157】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0158】

〔合成例1：構造例(a7)の原料モノマーの合成〕

無水アクリル酸

12.6g(0.10モル)、

3-ヒドロキシ-3-メチルブテノール

8.6g(0.10モル)

をTHF200mlに溶解した。この溶液にN,N-ジメチルアミノピリジン12.3g(0.10モル)のDMF50ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。更に攪拌下、5時間加熱還流させた。放冷後、反応溶液をイオン交換水3Lに激しく攪拌しながら投入し、酢酸エチル300mlにて抽出した。酢酸エチル溶液を水洗し硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。減圧蒸留※

※にて精製し、無色液体10.2gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例(a7)(R:H)の原料モノマーであることを確認した。以下同様にして、一般式(II)の構造に由来するモノマーの合成を実施した。

【0159】

〔合成例2：構造例(c9)で示される樹脂(B)の合成〕

p-アセトキシスチレン

26.0g(0.16モル)、

上記合成例にて得られた構造例(a7)の原料モノマー

5.6g(0.040モル)

を1-メトキシ-2-プロパノール120mlに溶解した。窒素気流及び攪拌下、70℃にて重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業(株)製;商品名V-65)200mgを添加した。反応開始2時間及び4時間後に同開始剤各々200mgを追加した。更に3時間反応後、90℃に昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水/メタノール(1/1)2L中に激しく攪拌しながら投入することにより、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを減圧下、40℃にて乾燥させた。次に本ポリマーをメタノール200mlに溶解し、25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド58.4g(0.16モル)を添加し、1時間加熱還流させた。放冷後イオン交換水300mlにて希釈し、塩酸にて中和させた。析出したポリマーをろ過、水洗し、減圧下40℃にて乾燥させた。ヒドロキシスチレン/2-ビニル-2-プロピルアクリレート=80/20(モル比)のポリマー23.2gを得た。本ポリマー12.4gを無水THF100★

★mlに溶解した。この溶液にエチルビニルエーテル1.60g(0.022モル)及び触媒としてp-トルエンスルホン酸の5%THF溶液0.05gを添加し、室温にて2時間攪拌した。その後ピリジンにて中和し、反応液をイオン交換水1.5Lに激しく攪拌しながら投入し、析出したポリマーをろ過、水洗した。減圧下40℃にて乾燥させ、白色粉末13.4gを得た。NMRによりこの粉末が構造例(c9)の樹脂(1/m/n=61/20/19)であることを確認した。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw:ポリスチレン換算)で15,600(分散度(Mw/Mn)2.3)であった。

【0160】〔合成例3~10：樹脂(B)の合成〕以下合成例2と同様にして、下記表1に示される組成を有する樹脂(B)を合成した。表1に合成した樹脂の重量平均分子量及び分散度を示す。

【0161】

【表1】

表1. 本発明の樹脂(B)の合成

合成例	本発明の樹脂	樹脂(B)の組成 (1/m/n又は1/m/n/p:モル比)	重量平均分子量 (分散度)
3	(c1)	59/20/21 <i>molar ratio</i>	17.800 (2.4)
4	(c2)	63/20/17	18.300 (2.4)
5	(c5)	65/20/15	20.200 (2.4)
6	(c7)	63/18/19	16.500 (2.4)
7	(c14)	65/15/20	14.700 (2.4)
8	(c17)	62/20/18	15.800 (2.4)
9	(c19)	66/18/16	19.300 (2.4)
10	(c23)	58/15/17/10	21.300 (2.4)

【0162】実施例1~12及び比較例1~4

上記合成例で合成した樹脂(B)(実施例)あるいは別の

樹脂(比較例)を用いて、レジストを調製した。そのと

きの処方表を表2に示す。なお、光酸発生剤の使用量は、*

*いずれも0.1gであり、添加剤の添加量は、使用した
場合、0.3gである。

【0163】

【表2】

感光性組成物の処方

	樹脂(B)		光酸発生剤 (PAG)	添 加 剤
	種類	g		
実施例 1	C1	1.8	3-17	—
実施例 2	C2	1.8	3-17	—
実施例 3	C5	1.8	4-2	—
実施例 4	C7	1.8	3-18	—
実施例 5	C9	1.8	4-4	—
実施例 6	C14	1.8	4-5	—
実施例 7	C17	1.8	4-2	—
実施例 8	C19	1.8	4-11	—
実施例 9	C23	1.5	4-5	—
実施例 10	C1	1.5	3-17	溶解阻止剤(18)
実施例 11	C9	1.5	3-18	PHS/St
実施例 12	C1	1.2	3-17	溶解阻止剤(60) PHS/St
比較例 1	PHS/EES	1.8	3-17	—
比較例 2	PHS/TBA	1.8	3-17	—
比較例 3	PHS/EES	1.2	3-17	—
比較例 4	PHS/TBA	0.6	—	—
	PHS/EES/TBA	1.8	3-17	—

溶解阻止剤の酸分能性基: $-O-CH_2-COOC_4H_9(t)$ 【0164】表2において使用した略号は下記の内容を
表す。

<ポリマー> () 内はモル比

PHS/St p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体
(85/15) (重量平均分子量: 25,000)PHS/EES p-ヒドロキシスチレン/1-エトキシ
スチレン共重合体(70/30) (重量平均分子
量: 12,000)PHS/TBA p-ヒドロキシスチレン/tert-ブチルアクリ
レート共重合体(65/35) (重量平均分子量: 14,
700)

40※PHS/EES/TBA

p-ヒドロキシスチレン/1-エトキ
シエトキシスチレン/tert-ブチルアクリレート共重合体
(60/20/20) (重量平均分子量: 13,60
0)【0165】[感光性組成物の調製と評価] 表2に示す
各素材に4-ジメチルアミノピリジン0.03gを加
え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ
ート9.5gに溶解し、0.2μmのフィルターで濾過し
てレジスト溶液を作成した。このレジスト溶液を、スピ
ンコーターを利用して、シリコンウエハー上に塗布し、
※50 130℃、60秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥

Amount of PAG.

103

して、膜厚0.76 μ mのレジスト膜を得た。このレジスト膜に、248nmKrFエキシマレーザーステツパー（NA=0.42）を用いて露光を行った。露光直後、及び露光1時間後にそれぞれ110℃の真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、ただちに2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシaid（TMAH）水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンは露光直後及び露光1時間後に加熱処理した場合のプロファイル、感度、解像力を各々下記のよ*10【表3】

評価結果

	感度 (mJ/cm ²)		解像力 (μ m)		レジストパターン のプロファイル	
	露光後、加熱する までの放置時間		露光後、加熱する までの放置時間		露光後、加熱するまでの放 置時間	
	露光直後	1時間	露光直後	1時間	露光直後	1時間
実施例 1	16	16	0.25	0.25	矩形	矩形
実施例 2	18	19	0.25	0.25	〃	〃
実施例 3	20	20	0.25	0.25	〃	〃
実施例 4	18	19	0.25	0.25	〃	〃
実施例 5	17	17	0.25	0.25	〃	〃
実施例 6	20	20	0.25	0.25	〃	〃
実施例 7	18	19	0.25	0.25	〃	〃
実施例 8	21	22	0.26	0.26	〃	〃
実施例 9	19	19	0.25	0.25	〃	〃
実施例 10	17	17	0.25	0.25	〃	〃
実施例 11	19	20	0.26	0.26	〃	〃
実施例 12	17	18	0.25	0.25	〃	〃
比較例 1	21	22	0.28	0.28	矩形	パターン細り
比較例 2	25	31	0.28	0.36	〃	T-トップ
比較例 3	23	27	0.27	0.32	〃	ややパターン細り
比較例 4	23	25	0.27	0.32	〃	ややT-トップ
						ややT-トップ

T-トップ：レジスト表面T型形状

【0168】表3の結果から、本発明のポジ型感光性組成物は、良好なプロファイル、高感度、および高解像力を有し、露光後の経時変化がないことがわかる。一方、比較例1～4の場合は、露光後の経時による感度、解像力、およびプロファイルの変化が大きく、本発明のポジ型感光性組成物の場合と比べて劣っている。 ※

※【0169】

【発明の効果】本発明の化学増幅型のポジ型感光性組成物は、露光後経時によるパターン形状変化、感度変化等がなくなり、その結果、感度、解像度、およびパターンプロファイルが向上している。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 08 L 101/00

C 08 L 101/00

H 01 L 21/027

C 08 F 212/14

// C 08 F 212/14

H 01 L 21/30

5 0 2 R